UNIVERSIDADE CÂNDIDO MENDES
INSTITUTO A VEZ DO MESTRE
PÓS-GRADUAÇÃO "LATO SENSU"

ANALISAR A RELAÇÃO DE EFICIÊNCIA E CUSTO DO SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA EM EMBARCAÇÕES COM CASCO DE AÇO

AUTOR

Victor Manoel Rodrigues de Figueiredo

ORIENTADOR

Prof. Dr. Nelsom José Veiga de Magalhães

RIO DE JANEIRO
2010

UNIVERSIDADE CÂNDIDO MENDES
INSTITUTO A VEZ DO MESTRE
PÓS-GRADUAÇÃO "LATO SENSU"

ANALISAR A RELAÇÃO DE EFICIÊNCIA E CUSTO DO SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA EM EMBARCAÇÕES COM CASCO DE AÇO

Monografia apresentada à Universidade Candido Mendes – Instituto a Vez do Mestre, como requisito parcial para a conclusão do curso de Pós-Graduação "Lato Sensu" em Engenharia de Produção.
Por: Victor Manoel R. de Figueiredo.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

“Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente em todas as circunstâncias da minha vida.”

“Agradeço a minha esposa Joseane, e a meus filhos Diego e Daiane pela paciência, colaboração, apoio e incentivo sem os quais não conseguiria concluir este trabalho".

“Agradeço aos professores e colegas de turma, entre eles:, Fernando, Jorge Chaves, Jorge Coutinho, Pereira, Serginho, Zilmar e especialmente as incontáveis horas de trabalho com o Paulo Zuza .”

“Agradeço pela paciência e inestimável colaboração do orientador **Prof. Dr. Nelsom José Veiga de Magalhães.**

“Este trabalho é dedicado a José (In Memoriam) e Preciosa (In Memoriam), Meus preciosos Pais, pela educação e formação moral que vêm me permitindo superar todos os desafios da vida".

RESUMO

Um quinto da produção mundial de aço é destinada a repor perdas causadas pela corrosão em geral e nas grandes estruturas navais incluídos aí, as embarcações. A corrosão é uma das principais responsáveis pelos desastres ambientais, sendo assim, esta análise em relação à eficiência e custo do Sistema de Proteção Catódica é oportuna, sobre o foco ambiental em função de evitar que uma estrutura (o casco da embarcação) receba uma proteção deficiente (não adequada) podendo ocasionar, por fragilidade de suas chapas de aço, um possível desastre ao meio ambiente; alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência a corrosão na maioria dos meios, esta resistência pode ser melhorada, ampliada ou até mesmo obtida no seu mais elevado grau, utilizando as técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovem a passivação ou polarização do material. Dentre essas técnicas ou métodos podem ser citados os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e ainda o controle pelo projeto; concentrou-se este estudo na proteção catódica devido a sua eficiência e constata-se também no custo, praticamente independente do revestimento, sendo que ambos associados, proteção catódica e revestimento, diminue-se a quantidade de corrente necessária para devida proteção; como existem dois processos pelos quais se pode aplicar proteção catódica, ambos fundamentados no mesmo princípio, ou seja, injeção de uma corrente elétrica na estrutura, através do eletrólito, e como na construção naval o meio eletroquímico usado neste estudo é a água salgada (ou água do mar) e, como, segundo o relatório Hoar, de 1970, discutiu algumas estratégicas preventivas na redução do custo da corrosão incluindo, a melhor disseminação da existencia de informação de controle da corrosão, educação e treinamento, investigação e desenvolvimento; procurou-se identificar no primeiro capítulo o problema associado à corrosão onde falou-se do custo, do que consiste, da classificação, dos processos, e das principais formas, da polarização e das pilhas eletroquímicas, como se processa a eletroquímica, estudo e previsão de alguns processos corrosivos através de diagrama de POURBAIX. Já no segundo capítulo descreveu-se os métodos de combate à corrosão citando: os revestimentos, os inibidores, as técnicas de modificação do meio corrosivo, a proteção catódica, a proteção anódica e controle de corrosão na fase de projeto; e no terceiro capítulo enfocou-se a divisão em quatro subitens relativos ao funcionamento da proteção catódica: o item 3.1 faz-se um comentário geral do funcionamento; o item 3.2 faz-se uma análise da proteção catódica galvânica; o item 3.3 faz-se uma análise da proteção catódica por corrente impressa; e no item 3.4 faz-se um comparativo entre a proteção catódica galvânica e por corrente impressa em relação à eficiência e custo, incluindo-se aí, a ação do revestimento (item 3.4.1) no uso da proteção catódica e, a ação da proteção catódica em caso de mal dimensionamento (item 3.4.2), no revestimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ciclo dos metais..... 24

Figura 1.2 Eletrodos de Calomelano, prata cloreto de prata e cobre sultato de cobre..... 29

Figura 1.3 Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H2O a 25º C..... 39

Figura 1.4 Diagrama simplificado de potencial e pH para o sistema Fe-H_2O..... 40

Figura 1.5 Medição do potencial de ambos os metais com a pilha de corrosão em funcionamento..... 54

Figura 1.6 Esquema do dispositivo para realização de ensaio de polarização intensiostática..... 56

Figura 1.7 Aspecto geral das curvas de polarização anódica e catódica. Potencial x ECS (eletrodo de calomelano saturado)..... 57

Figura 1.8 Esquema do sistema para o ensaio potenciostático..... 57

Figura 1.9 Aspecto de curva de polarização anódica obtida pelo método potenciostático para um metal que apresenta transição ativo/passivo..... 58

Figura1.10 Áreas anódica e catódica na pilha Zn-Fe 64

Figura 2.1 Potencial de proteção anódica mostrado em curva de polarização anódica 84

Figura 3.1 Corrente de Corrosão (I_1)..... 91

Figura 3.2 Corrente de Proteção catódica (I_2)..... 92

Figura 3.3 Zonas de corrosão, de proteção e de superproteção do aço na água do mar..... 94

Figura 3.4 Concentração de anodos galvânicos para a proteção catódica eficiente de região do hélice e do leme..... 103

Figura 3.5 Esquema de um sistema de proteção catódica por corrente impressa para o casco de navios..... 110

Figura 3.6 Aterramento do eixo do hélice..... 111

Figura 3.7 Dispositivo de aterramento da máquina do Leme..... 112

Figura 3.8 Penetração do cabo elétrico do anodo na chapa do casco..... 113

Figura 3.9 Sistema de Corrente Impressa..... 114

Figura 3.10 Eletrodo de referência 118

Figura 3.11 Anodo inerte..... 118

Figura 3.12 Circuito Básico de proteção catódica de embarcações..... 119

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 Variação de densidade de corrente de proteção com a resistividade do eletrólito 98

Gráfico 3.2 Fator de correção da corrente do eletrólito..... 99

LISTA DE PERSONALIDADES

Akimov,G.V. Nasceu em 23/04/1901 e faleceu em 23/01/1953, maior cientista no campo da corrosão e metalurgia soviética

Graham, Thomas Nasceu em Glasgow em 21/12/1805 e faleceu em 16/09/1869, foi um químico britânico, conhecido por suas pesquisas na difusão de gases e líquidos na química dos colóides. No campo da química dos colóides foi o primeiro a distinguir entre estes e os cristalóides. Descobriu o método da diálise para separar os colóides de uma série de soluções

Gibbs, osiah Willard Nasceu nos EUA em 11/01/1839 e faleceu em 28/04/1903, era um teórico Americano físico, químico e matemático. Sua grande contribuição foi a aplicação para Segunda Lei da Thermodinâmica pelas exaustivas discussões da relação entre a química, elétrica e energia térmica e capacidade para trabalho externo, devido a isto, recebeu em 1901 a Medalha Copley da Sociedade Real de Londres (Royal Society of London).

Le Chatelier, Henri Louis nasceu em 8/10/1850 e faleceu em 17/06/1936, foi um químico e metalurgista francês. Contribuiu significativamente para o desenvolvimento da termodinâmica, é conhecido pela descoberta da lei do equilíbrio químico.

princípio de Le Châtelier, estabelece que:

"Se for imposta uma alteração, de concentrações ou de temperatura, a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeito."

Hoar, T.P. nasceu em 8/10/1907 em Rochester na Inglaterra e faleceu em 17/06/1978,.*"*

Nerst, Walther Hermann nasceu em Wabrzezno, Prússia em 25/06/1864 e faleceu em Lusácia, em 18/11/1941, foi um físico químico alemão. Formulou a conhecida Equação de Nerst cuja relação ***quantitativa*** permite calcular a força eletromotriz de uma pilha, para concentrações de íons diferentes de uma unidade. Também usado para cálculos em titulação de oxi-redução.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Potencial de eletrodo – Diagrama de Pourbaix..... 34

Tabela 1.2 Influência da concentração no potencial..... 36

Tabela 1.3 Potenciais de eletrodos (volt) 44

Tabela 1.4 Tabela prática em água do mar..... 45

Tabela 1.5 Reações entre metais e água e metais e ácidos não-oxidantes, e entre óxidos metálicos e hidrogênio..... 46

Tabela 1.6 Espontaneidade das reações de corrosão..... 48

Tabela 1.7 Potenciais de oxidação..... 52

Tabela 1.8 Consumo anódico de metal..... 73

Tabela 1.9 Constituintes em grama por litro de água do mar..... 79

Tabela 3.1 Potenciais de proteção para cascos de aço, medidos em relação a diferentes tipos de eletrodos de referência..... 94

Tabela 3.2 Eficiência de revestimento utilizado em proteção catódica..... 97

Tabela 3.3 Comparação entre as diferentes ligas de anodos galvânicos..... 102

Tabela 3.4 Densidades de corrente recomendadas para a proteção galvânica das superfícies externas do casco..... 103

Tabela 3.5 Tabela comparativa entre anodos de sacrifício fabricados no Brasil 106

Tabela 3.6 Anodos inertes para Sistemas de Corente Impressa..... 121

Tabela 3.7 Massa unitária de anodos..... 122

Tabela 3.8 Comparação das principais características de cada um dos sistemas de proteção dos cascos das embarcações..... 125

Tabela 3.9 Potenciais casco/água a partir dos quais começam a aparecer problemas de empolamento no revestimento..... 130

LISTA DE SIGLAS

FHWA	U.S. Federal Highway Administrator (administra as rodovias norte-americanas)
FMI	Fundo Monetário Internacional
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada(ONG internacional)
NACE	**N**ational **A**ssociation of **C**orrosion **E**ngineers
PMG	Plano de Manutenção Geral
PIB	Produto Interno Bruto
PNB	Produto Nacional Bruto
NBS	National Bureau of standards
RLEE	Renda Líquida Enviada ao Exterior (quando as rendas enviadas superam as recebidas)
RLRE	Renda Líquida Recebida do Exterior (quando as rendas recebidas superam as enviadas)

SÍMBOLOS

CO_2	Dióxido de carbono
H_2S	Ácido Sulfídrico
O_2	Oxigênio
OH^-	Hidroxila
S	Enxofre

METODOLOGIA

O estudo que ora se apresenta foi levado a efeito a partir do método da pesquisa bibliográfica, em que se buscou o conhecimento em diversos tipos de publicações, tais como: livros, revistas, trabalhos técnicos da ABRACO, manuais e sites da internet.

Os principais autores utilizados neste estudo foram:

Aldo Correia Dutra, Vicente Gentil, Laerce de Paula Nunes (Presidente da ABRACO), Ph. Dr. Joe H. Pauer & Ph. Dr. Gerhausdus H. Koch (Relatórios dos anos de 1949 – Uligh - USA, 1961 – India, 1965 – Finlândia e Suécia, 1967 – W. Germany, 1970 – Hoar – UK, 1974 – Japan – CCP, 1978 – The Battele - NBS - USA , 1983 – CDST-ANCCPC – Austrália, 1995 – Kuwait sobre o custo da corrosão).

Á metodologia de estimativa de custo da corrosão teve como base relatório editado na gestão do Ministro de Tecnologia Inglês, T. P. Hoar (ano de 1970). Nesta metodologia descreveu-se 16 fatores de referência sob o custo, onde os 3 (três) mais importantes afirmou ser:

1) a necessidade de uma melhor divulgação das informações sobre a proteção contra a corrosão;

2) a necessidade de mais educação em corrosão e no seu combate;e

3) A necessidade de uma maior consciência dos riscos da corrosão.

É com este princípio que este estudo ora se desenvolveu: no primeiro capítulo fez-se um estudo em relação ao custo total e descreveu-se a corrosão, no segundo capítulo inseriu-se os métodos de combate a corrosão e no terceiro capítulo estudou-se a proteção catódica. Com esta metodologia procurou-se divulgar, educar e conscientizar dos riscos da corrosão, e mostrar através de trechos de revistas, em anexos, novas técnicas para um mais eficiente combate a corrosão.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO..... 14

CAPÍTULO I

PROBLEMA ASSOCIADO À CORROSÃO 15

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE COMBATE A CORROSÃO 86

CAPÍTULO III

PROTEÇÃO CATÓDICA DE EMBARCAÇÕES..... 94

CONCLUSÃO 148

BIBLIOGRAFIA 150

ANEXOS..... 155

INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da história, quando o homem começou a utilizar os metais, extraídos da natureza, a partir de minérios, a corrosão tem sido a mais importante causa que conduz à deterioração destes materiais.

Com a chegada do desenvolvimento industrial, o homem entrou plenamente na era do aço sobre o qual está montada a civilização de hoje. Milhares de diferentes tipos de aço foram desenvolvidos para atender a inúmeras finalidades, e sua resistência à corrosão tem sido uma preocupação constante, contudo insuficiente para tornar estes materiais imunes à sua ação destruidora.

As medidas visando proteger os materiais metálicos contra a corrosão também são antigas. Cada método e cada técnica têm suas vantagens e desvantagens, além das suas limitações. E os métodos de que se dispõe para isto constituem hoje ramos altamente especializados na moderna tecnologia.

Dentre os métodos de combate à corrosão, lugar de destaque é ocupado pela PROTEÇÃO CATÓDICA que, dentro do seu campo de aplicação, ***elimina por completo os processos de corrosão***, conseqüentemente tornando o material metálico imune ao seu ataque.

É graças à proteção catódica que os milhões de quilômetros de tubulações enterradas para a condução de água, combustíveis líquidos e gasosos, minérios e produtos químicos, além das monstruosas instalações portuárias e das embarcações construídas com aço, operam com segurança, dentro de níveis econômicos, para o conforto do homem de hoje.

A proteção catódica é a técnica que consiste na transformação da estrutura metálica que se deseja proteger, no catodo de uma pilha artificial, de modo a tornar as reações de corrosão termodinamicamente impossíveis e, conseqüentemente, evitar deterioração do material.

CAPÍTULO I

PROBLEMA ASSOCIADO À CORROSÃO

1.1 - PROBLEMAS ASSOCIADOS AO CUSTO DA CORROSÃO

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tomando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Fontana já em 1986 afirmava que cerca de 30 bilhões de dólares poderiam ser economizados se todas as medidas economicamente viáveis fossem usadas para prevenção contra corrosão.

Esta importância pode ser considerada sob alguns aspectos básicos, destacando-se como o primeiro deles o econômico, traduzido pelo custo da corrosão que envolve cifras astronômicas e pelos custos que envolvem a conservação das reservas minerais e consumo energético.

A importância do estudo da corrosão está em se evitar os danos causados pelos processos corrosivos, que podem estar relacionados a:

- Perda de materiais que são danificados e consequentemente substituídos.
- Paradas operacionais programadas ou não que ocasionam lucros cessantes.
- Vazamentos e derramamentos de produtos, com consequente perda de tais produtos, acidentes com incêndios no caso de inflamáveis e danos ao meio ambiente.
- Consumo das reservas de minérios e de energia para produção de materiais que irão substituir os danificados por corrosão.

É comum classificar estes custos em diretos e indiretos. Os principais custos diretos, aqueles atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produção e fornecedores de serviços são:

- Material adicional de sobre-espessura.
- Substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão incluindo-se energia e mão de obra.
- Sobressalentes.
- Perda de Produtividade.
- Os custos e manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, revestimentos metálicos e não metálicos, pintura, etc).

As perdas indiretas são mais difíceis de avaliar, mais um breve exame das perdas típicas dessa espécie conduz a conclusão de que podem totalizar custos mais elevados que as perdas diretas e nem sempre podem ser quantificados.

Os custos indiretos, previsíveis e, a princípio, intangíveis ou imensuráveis são:

- Atrasos.
- Litígios.
- Multas.
- Indenizações.
- Desgastes de imagem.
- Danos ambientais.
- Custos compensatórios.

Com base nestes aspectos, os custos da corrosão são elevados e muitas das vezes incomensuráveis quando se tem um processo corrosivo não controlado. Por outro lado, os custos de aplicação dos métodos de proteção resultam em grandes benefícios, especialmente no que concerne a preservação do meio ambiente. (NUNES, 2007).

O estudo do custo de corrosão tem sido empreendido por varios países incluindo os USA (1949 - Uhlig, 1978 – Laboratório Battelle – NBS, e um mais recente de 2002), UK (1970 - Hoar), Japão (1974), Austrália (1982), Kwait,(1987), Alemanha (1967), Finlandia e Suécia (1965), India (1960) e China(1980).

O comitê e as organizações industriais inglesas listaram 16 fatores que poderiam reduzir o custo de corrosão. Os fatores, em ordem de prioridade assinaladas pela opinião combinada de especialistas são mostradas abaixo:

1 - Melhor divulgação de informações existentes de controle da corrosão;

2 – Melhores tratamentos de proteção contra a corrosão;

3 – Maior controle sobre a aplicação das atuais medidas de proteção.

4 – Projetos aperfeiçoados com os materiais existentes.

5 – Uma maior consciência dos riscos da corrosão pelos usuários.

6 – Uso de novos materiais.

7 – custo – eficácia na análise de materiais e liderança tratamentos de proteção contra a corrosão nos contratos com base nos custos totais de ciclo de vida.

8 – comentários anteriores sobre a performance de serviço;

9 –especificações aperfeiçoadas para tratamento de proteção contra corrosão;

10- investigaçoes fundamentais sobre o mecanismo da corrosão;

11- melhoria de comunicações entre os departamentos governamentais;

12 – Melhorias da instalaçoes de armazenamento;

13 – Informações sobre a sensibilidade à corrosão de equipamentos;

14 – melhores técnicas de testes não destrutivos;

15 – padronizações dos componentes;

16 – Períodos de manutenção mais frequente ou de longa duração.

Dos estudos listados acima, em particular os desenvolvidos por Hoar da Universidade de Cambridge na Inglaterra (1970), e pelo Laboratório Batelle & National Bureau of Standards dos Estados Unidos (1978), os custos da corrosão foram atribuídos a 3,5% do PNB para o primeiro e 4,2% para o segundo.

Recente estudo, também realizado nos Estados Unidos e publicado em 2002, mostra que o custo direto estimado para a corrosão seria em torno de US$ 276 bilhões (aproximadamente de 3,1 % do PNB), e 552 bihões o custo indireto. (NUNES, 2007).

Neste estudo verificou-se um dispêndio da ordem de U$ 121,4 bilhões com as técnicas de proteção, assim distribuídos:

- Revestimento e pintura..... - US$ 108,6 bilhões
- Materiais resistentes à corrosão..... - US$ 7,7 bilhões
- Inibidores de corrosão..... - US$ 1,1 bilhão
- Plásticos de engenharia e Polímeros.. - US$ 1,8 bilhão
- Proteção anódica e catódica.....- US$ 1,0 bilhão
- Serviços de controle da corrosão.....- US$ 1,2 bilhão

• 137.9 bilhões de dólares em cinco maiores setores:

- U$47.9 em utilidades: suprimento de gás, água, eletricidade e telecomunicações;

- U$29.7 em transportes: veículos automotivos, aviões, trens e navios;
- U$22.6 em infra-estrutura: pontes (aço e concreto), tubulações (gás e líquidos), vias navegáveis, portos, ferrovias e tanques de armazenamento de materiais perigosos;
- U$20.1 em governo: defesa (equipamentos militares) e armazenamento de despejos nucleares;
- U$17.6 em produção: exploração e produção de gás e óleo, refino de petróleo, fabricação de produtos químicos, petroquímicos e farmacêuticos, papel e celulose, agricultura (reposição de máquinas e equipamentos gastos por corrosão), processamento de alimentos, mineração e equipamentos domésticos.

Considerando o setor de infra-estrutura, foram apresentados os seguintes dados sobre número de pontes:

• 583.000 pontes

- 200.000 de aço;
- 235.000 de concreto armado;
- 108.000 de concreto protendido;
- 40.000 de outros materiais.

(Dessas pontes, 15% tem deficiências estruturais: corrosão do aço e da armadura do concreto)

• custos diretos (anuais): US$ 8,3 bilhões

- US$ 3.8: substituição de pontes deficientes (próximos 10 anos);
- US$ 2.0: manutenção de pisos;
- US$ 2.0: subestruturas de concreto;
- US$ 0.5: pintura de manutenção de pontes de aço.

• custos indiretos: 10 vezes o valor do custo direto

- cerca de 780.000 km de tubulações para transporte de gás e líquidos: a média anual de custo relacionado com corrosão foi estimada em US$ 7 bilhões para monitoração, substituição e manutenção.

- o custo direto relacionado com corrosão em refinarias de petróleo foi de US$3.7 bilhões: manutenção (US$1.8), vasos (US$1.4) e fouling (US$ 1.4). (GENTIL, 2008).

Os valores apresentados nesse estudo ***permitem concluir que quanto mais avançado tecnologicamente for um país, mais elevado o seu gasto com corrosão***; daí concluir-se que a ***corrosão avança paralelamente ao desenvolvimento tecnológico*** e, por isso, as medidas para sua prevenção e combate não podem ser relegadas a segundo plano. (GENTIL, 2008).

No Brasil, não há estudos que possam orientar a determinação do custo anual da corrosão. Utilizando-se, entretanto, o índice de Hoar, ou seja, 3,5% do PIB, este custo estaria na faixa 80 bilhões de reais por ano. (NUNES, 2007).

As aplicações dos métodos de proteção tem um custo relativamente baixo se comparado com os benefícios de sua aplicação. (NUNES, 2007).

Este custo pode-se constituir de um custo inicial da instalação, como é o caso de proteção catódica, de proteção anódica, uso de inibidores, ou da aplicação inicial, como é caso de revestimentos e de um custo de manutenção para qualquer caso. (NUNES, 2007).

A apropriação destes custos, o inicial e o acumulado ao longo do tempo, vai se constituir no custo de proteção anticorrosiva. (NUNES, 2007).

Alguns custos iniciais apresentam valores insignificantes se

comparados com o custo global da instalação, como, por exemplo, a aplicação de proteção catódica situa-se na faixa de 0,5 a 1,5% do custo da instalação, e o custo da pintura varia na faixa de 2 a 8% do custo total da instalação. (NUNES, 2007).

Quanto ao dispêndio das empresas em revestimento por tintas é muito frequentemente relacioná-lo ao faturamento bruto, sendo usual adotar o valor de 0,05 a 0,1% do faturamento como gasto com proteção por tintas. ***As empresas que promovem a execução de revestimentos com qualidade gastam o mínimo ou abaixo e aquelas que não dão uma abordagem adequada gastam o máximo ou acima.*** (NUNES, 2007).

O mais importante é comparar estes custos com benefícios de não se ter os processos corrosivos. Porque os custos de reparos, de paradas operacionais, são muitos elevados, e muito mais elevados são os custos de acidentes, derramamento de produtos e os danos ecológicos ocasionados por vazamento de fluidos devido a problemas de corrosão. (NUNES, 2007).

Pode-se dizer então que a utilização adequada dos métodos de proteção anticorrosiva amplia a resistência a corrosão e aumenta a confiabilidade dos equipamentos e instalações, o que do ponto de vista industrial é extremamente interessante. (NUNES, 2007).

1.1.1 – Conservação das reservas minerais

Outro aspecto da importância da corrosão relaciona-se com a conservação das reservas de minérios. Tendo em vista a permanente destruição dos materiais metálicos pela corrosão, há necessidade de uma produção adicional desses materiais para repor o que foi deteriorado, e esta parcela é muito significativa. A literatura mais antiga reporta que 25% da produção mundial do aço tem esta finalidade. Relatório publicado pelo NBS em

1965 indica que nos EUA esta produção adicional é de 40%. Com relação à ex-URSS, Tomashov reporta que 1/3 da produção do aço tem essa finalidade. Acrescenta ainda que, desta parcela, cerca de 2/3 (ou seja, 22%) retornam as usinas sob a forma de sucata, sendo o restante (cerca de 10%) totalmente destruído pela corrosão. (GENTIL, 2008).

A ***reposição de minérios*** faz com que as ***reservas naturais de alguns metais tendam ao esgotamento*** e, além disso, há uma ***agressão ao meio ambiente***, pois **áreas de minérios antes montanhosas ficam reduzidas a vales com acentuadas profundidades**. Portanto, além da perda de reservas naturais, tem-se grande influência no meio ambiente, causa de grandes debates entre mineradoras e ambientalistas. (NUNES, 2007).

1.1.2 – Considerações energéticas

Uma importante consideração que não pode deixar de ser feita refere-se ao aspecto energético. Sabe-se que a obtenção de um metal se faz à custa de uma certa quantidade de energia, a qual é cedida por intermédio dos processos metalúrgicos, como se vê na clássica expressão:

$$\text{Composto} + \text{energia} \underset{\text{corrosão}}{\overset{\text{metalurgia}}{\rightleftharpoons}} \text{Metal}$$

Como exemplo característico desse consumo energético, pode ser citado:

- redução térmica de minério de ferro, que exige consumo de carbono, sob a forma de carvão, e de combustível para se alcançar

à temperatura de redução de cerca de 1.600°C:

$Fe_20_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$

$Fe_20_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

Como resultado do próprio processo de obtenção, sabe-se que os metais, nas suas formas refinadas, encontram-se num nível energético superior ao do composto que lhes deu origem. Excetuam-se apenas os metais nobres que são encontrados na natureza na forma metálica. Esta é, portanto, a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão que transformam os metais novamente em compostos, num processo inverso ao siderúgico. A energia liberada nessa transformação é perdida para o meio ambiente. (GENTIL, 2008).

Por outro lado, para manter os metais protegidos contra a corrosão há necessidade de uma parcela adicional de energia, a qual pode ser aplicada de diversas formas, dependendo logicamente das condições de emprego do metal. Essa energia adicional pode ser representada por revestimentos protetores,inibidores de corrosão, proteção catódica ou proteção anódica. ***A proteção catódica é um método que permite a medição precisa da quantidade de energia necessária à proteção integral de uma peça metálica sujeita a corrosão num eletrólito.*** (GENTIL, 2008).

Além disso, mais energia é consumida na produção adicional dos metais destinados a reposição dos materiais e equipamentos deteriorados pela corrosão. (GENTIL, 2008).

Diante deste panorama, e considerando que a energia é uma entidade cada vez mais difícil nos tempos modernos são de suma importância a prevenção e o combate à corrosão como forma de poupar energia. (GENTIL, 2008).

A corrosão, além dos problemas associados com deterioração ou destruição de materiais, apresenta, sob determinado ponto de vista, não só esse lado negativo, mas também um lado positivo. Assim, pode-se citar como

um caso benéfico de corrosão de grande importância industrial:

“ ***proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço-carbono usado em instalações submersas ou enterradas: formação de pilha galvânica na qual o catodo é o material a ser protegido, no caso o aço-carbono, e o anodo, material a ser corroído, pode ser zinco, alumínio ou magnésio. Observa-se que em troca da corrosão desses metais tem-se a proteção do casco da embarcação”.*** (GENTIL, 2008).

1.2 – EM QUE CONSISTE A CORROSÃO?

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ***ação química*** ou ***eletroquímica*** do meio, podendo estar ou não estar associada a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto. A ênfase aqui descrita será sobre a corrosão dos materiais metálicos em meio aquoso (água salgada ou água do mar). (NUNES, 2007).

1.3 – COMO SE CLASSIFICAM OS PROCESSOS DE CORROSÃO?

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão:

- Corrosão Eletroquímica
- Corrosão Química.

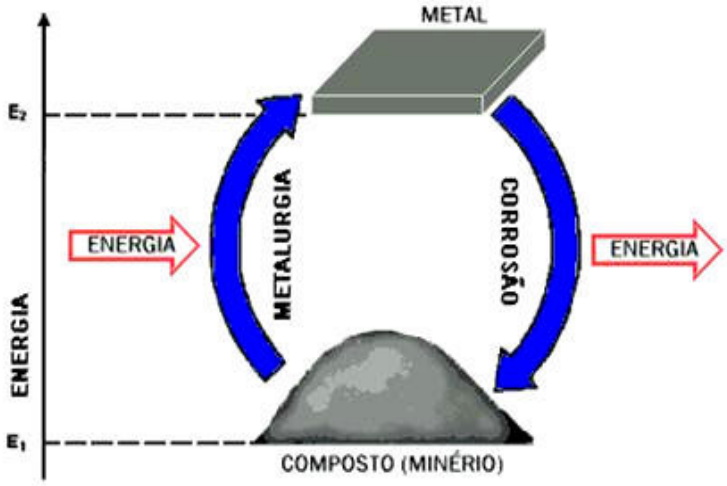
1.3.1 – Como se processa a corrosão eletroquímica?

Os processos de corrosão eletroquímica são mais freqüentes na natureza e se caracterizam basicamente por:

- Necessariamente na presença de água no estado líquido;
- Temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
- Formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

Nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, O_2, S, H_2S, CO_2 entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos.

Conclui-se, portanto, que nestes casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos (ver figura 1.1).



CICLO DOS METAIS
Figura 1.1 – Ciclo dos metais

1.3.2 – Processos da corrosão química

Os processos de **corrosão química** são, por vezes, denominadas corrosão ou oxidação em altas temperaturas.

Estes processos são menos frequentes na natureza, envolvendo operações onde as temperaturas são elevadas.

Tais processos corrosivos se caracterizam basicamente por:

- ausência da água líquida;
- temperaturas, em geral, elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água;
- interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela também é denominada em meio não aquoso ou corrosão seca.

Obs.: Este processo não será enfocado

1.4 – COMO SE DEFINE O POTENCIAL DO ELETRODO?

Quando os metais reagem têm tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e, consequentemente, corrosão. Verifica-se **experimentalmente** que os metais apresentam diferentes tendências à oxidação. Assim, em presença de ar e umidade nota-se que o ferro tem maior tendência a se oxidar do que o níquel e que o ouro não se oxida. É, portanto, de grande ajuda para o estudo ou previsão de alguns processos corrosivos dispor os metais em uma tabela que indique a ordem preferencial de cessão de elétrons. (GENTIL, 2008).

1.4.1- Comportamento de um metal em soluções eletrolíticas

A imersão de um metal nas soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de potencial é, simultaneamente, de natureza elétrica e de natureza química por isso denominada de diferença de potencial eletroquímica. (GENTIL, 2008).

O eletrodo é o sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha ao metal. (GENTIL, 2008).

O eletrodo constituído por um metal puro, imerso numa solução que contém os íons deste metal num estado de oxidação bem definido, é classificado como eletrodo de primeira espécie e representado por $M \mid M^{n+}$. A barra vertical simboliza a interface entre o metal M e a solução contendo íons M^{n+}. Quando necessário, indica-se entre parênteses a concentração, e os outros íons presentes são separados por vírgulas. (GENTIL, 2008).

$M \mid M^{n+}$ (0,02 M), Cl^-, SO_4^{2-}

A vírgula entre os íons indica que eles estão na mesma fase e numa região de mesmo potencial elétrico. ***A concentração para fins práticos é expressa em termos de molaridade*** (ver item 1.4.2). O sistema constituído pelo metal e pela solução tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio que é normalmente representado por:

$$M^{n+}\ (\text{solução}) + ne\ (\text{metal}) \rightleftharpoons M\ (\text{metal})$$

e se estabelece uma diferença de potencial entre as camadas de cargas elétricas de sinais contrários, que existem na interface metal-solução. (GENTIL, 2008).

A Teoria sobre camada elétrica de Grahame admite que, num

determinado momento, o metal pode apresentar uma carga elétrica numa região de sua superfície que apresente **deficiência** ou **excesso** de elétrons. A região da interface, que pertence à solução, contém moléculas do eletrólito que apresentam dipolos. Estes dipolos se orientam na interface de acordo com o sinal da carga existente na superfície metálica e nela ficam adsorvidos. Na superfície metálica ficam também adsorvidos alguns íons existentes na solução, seja do metal ou do solvente. Alguns íons do metal existentes na solução, que não estão adsorvidos, ficam solvatados, isto é, ficam envolvidos pelas moléculas polares do solvente e se situam em regiões mais afastadas da superfície metálica. O arranjo ordenado de cargas elétricas na interface metal-solução é o que constitui a dupla camada elétrica. Analisando em detalhe, chega-se às conclusões descritas a seguir. (GENTIL, 2008).

Primeiro, quando o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal for maior que o potencial dos íons metálicos em solução, haverá a tendência espontânea de aqueles íons passarem para a solução e a lâmina metálica ficar com um excesso de carga elétrica negativa, pois os elétrons não podem existir livres na solução e permanecem no metal. O potencial elétrico da lâmina, por isso, decresce e a passagem de íons metálicos para a solução torna-se mais difícil. A transferência desses íons prosseguirá até que o potencial da lâmina atinja um equilíbrio com potencial da solução; nestas circunstâncias, a lâmina metálica terá adquirido um potencial elétrico negativo em relação à solução. (GENTIL, 2008).

Em segundo lugar, quando, ao contrário do caso anterior, o potencial dos íons metálicos em solução for maior que o dos íons na rede metálica, ocorre a reação inversa: os íons em solução passam para a lâmina, que fica com um excesso de carga positiva e com o potencial elétrico mais elevado. A transferência de íons prosseguirá até que se tenha novamente atingido o equilíbrio, com a igualdade de potencial entre o metal e a solução; neste

estado, o potencial elétrico da lâmina é positivo em relação à solução. (GENTIL, 2008).

Finalmente, se o potencial da lâmina for, desde o início do processo, igual ao da solução, não haverá transferência de íons de uma fase para a outra, e o potencial elétrico da lâmina será o mesmo da solução. (GENTIL, 2008).

Exceto neste último caso, haverá sempre o estabelecimento de igualdade do potencial eletroquímico entre o metal e a solução à custa do estabelecimento de uma diferença de potencial elétrico entre uma fase e a outra. Portanto, se duas lâminas de metais diferentes estiverem imersas numa mesma solução, é possível que seus potenciais elétricos sejam diferentes; se elas forem ligadas por um condutor metálico, haverá a passagem espontânea de elétrons através do condutor, no sentido da lâmina em que a densidade de elétrons for maior para aquela em que a densidade for menor. Forma-se, assim, uma fonte geradora de corrente, uma pilha eletroquímica. (GENTIL, 2008).

1.4.2 - Potencial de eletrodo padrão

Para se determinar o potencial fixou-se uma concentração dos íons para todas as medidas, pois o potencial varia com a concentração. A concentração fixada como padrão é 1 molal (1 m), usando-se para fins práticos, contudo, uma solução 1 molar (l M), isto porque em soluções diluídas a molalidade é praticamente igual a molaridade: 1 litro de solução contendo 10,05 g de NaCl é 0,172 molar e 0, 174 molal. (GENTIL, 2008).

O potencial, medido em volt, desenvolvido em um metal imerso em uma solução 1 M de seus íons, é chamado de **potencial padrão** ou **potencial normal**. **Um eletrodo** ou **meia pilha** constituída do elemento em contato com uma solução 1 M de seus íons chama-se **eletrodo padrão**, **meia pilha padrão** ou **par padrão** e representa-se, por exemplo, no caso do eletrodo de zinco:

$Zn \mid Zn^{2+}$ (1 M) ou Zn; Zn^{2+} (1 M)

De uma maneira geral tem-se, para um metal M qualquer, a representação:

$M \mid M^{n+}$ (1 M) ou M; Mn^{n+} (1 M).

Pode-se medir o potencial de um eletrodo ligando-o a um voltímetro e tomando um segundo eletrodo como referência. Assim, valores relativos de potenciais podem ser determinados experimentalmente usando-se o **eletrodo padrão** ou **normal de hidrogênio** que foi escolhido como referência e, arbitrariamente, fixado como tendo potencial zero. (GENTIL, 2008).

O **potencial de eletrodo padrão** de um elemento é a diferença de potencial expressa em volt entre o elemento e uma solução 1 M de seus íons em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. (GENTIL, 2008).

Para determinar o potencial de qualquer eletrodo deve-se ligá-lo ao voltímetro junto ao eletrodo normal de hidrogênio. No caso do eletrodo de zinco, a voltagem registrada no voltímetro é de 0,763 V e indica a diferença de potencial entre os eletrodos de zinco e de hidrogênio. Como foi estabelecido valor zero para o potencial de hidrogênio, o valor encontrado, 0,763 V, corresponde ao valor do potencial de eletrodo padrão do zinco.

1.4.2.1 - Eletrodos de Referência (ER)

Além do eletrodo de hidrogênio podem ser usados outros eletrodos de referência como, por exemplo, ***calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre*** (ver figura 1.2). (GENTIL, 2008).

O eletrodo de calomelano consiste em mercúrio em contato com cloreto mercuroso, Hg_2Cl_2, e uma solução de cloreto de potássio, KCl. Esse eletrodo, que é representado por Hg, Hg_2Cl_2(s) I KCl (aq.), apresenta a seguinte reação de equilíbrio:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2\,Hg + 2Cl^-.$$

O eletrodo de prata-cloreto de prata consiste em um fio de platina revestido de prata, que é, por sua vez, convertido parcialmente em AgCl imergindo-o em solução de ácido clorídrico diluído. O eletrodo é, então, imerso em solução de cloreto. Esse eletrodo, que é representado por Ag, AgCl (s) I KCl (aq.), apresenta a reação de equilíbrio:

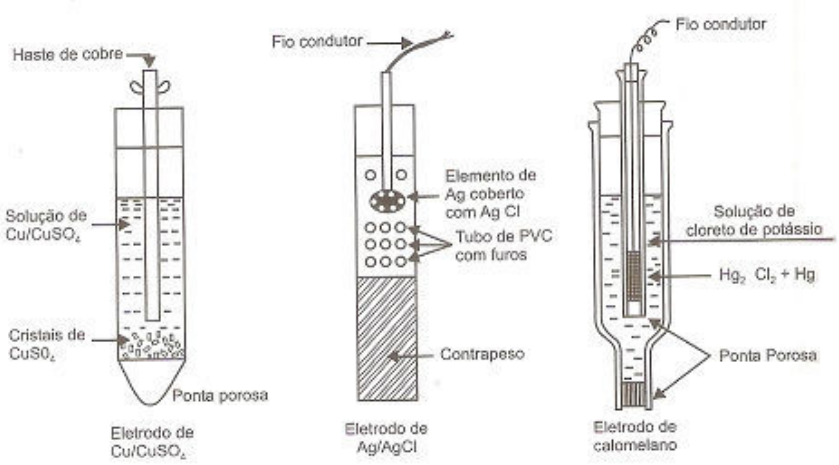


Figura 1.2 - Eletrodos de Calomelano, prata cloreto de prata e cobre sultato de cobre (NUNES, 2007)

$$AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

O eletrodo de cobre-sulfato de cobre consiste em cobre metálico imerso em solução saturada de sulfato de cobre Cu I $CuS0_4$ (sat.), Cu^{2+}.

A reação de equilíbrio deste eletrodo é:

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$$

Obs.: Embora esse eletrodo (cobre-sulfato de cobre) não seja tão preciso quanto os anteriores***, é muito usado devido a ser mais resistente a choques e também menos sujeito a***

erros devidos à polarização.

Pode-se também acoplar o eletrodo em questão a um eletrodo cujo potencial, em relação ao de hidrogênio, seja conhecido. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de calomelano, em relação ao eletrodo normal de hidrogênio, é +0,280V, e quando um determinado eletrodo tem a diferença de potencial de +0,482V em relação ao calomelano, conclui-se que o valor do potencial do eletrodo em relação ao eletrodo normal de hidrogênio é +0,762V. (GENTIL, 2008).

1.4.2.2 - Sinal do Potencial - Tabela de Potenciais de Eletrodo

Quando se tem um eletrodo constituído por um metal imerso em solução de seus íons, pode-se considerar o potencial do eletrodo como sendo E. Este potencial será igual à diferença entre o potencial do metal E_{metal} e o potencial da solução $E_{solução}$

$$E = E_{metal} - E_{solução}$$

Quando se ligam dois eletrodos através de um circuito metálico externo e em presença de eletrólito, obtém-se uma **pilha eletroquímica**.

As pilhas eletroquímicas são dispositivos que permitem a transformação:

- **de energia química**, liberada pelas reações redox que ocorrem nos eletrodos, em **energia elétrica**;
- **de energia elétrica**, fornecida por fonte de corrente elétrica, em **energia química**, provocando reações redox nos eletrodos.

No primeiro caso, tem-se um processo espontâneo, e no segundo, há necessidade de uma fonte externa de energia, no caso elétrica, caracterizando um processo não-espontâneo. Este último tipo é também

chamado de ***pilha eletrolítica***. (GENTIL, 2008).

Um eletrodo é denominado **anodo** quando nele ocorre uma reação de oxidação e é denominado **catodo** quando ocorre uma reação de redução no eletrólito que o envolve.

No **anodo** há uma tendência de:

- aumentar o número de elétrons livres na fase metálica;
- aumentar a concentração dos íons do metal na solução em torno dele (anólito);
- aumentar o número de íons em estado de oxidação mais elevado na solução em torno dele;
- diminuir a massa do eletrodo (corrosão).

No **catodo** há uma tendência de:

- diminuir o número de elétrons na fase metálica;
- diminuir a concentração de íons do metal na solução em torno dele (católito);
- aumentar o número de íons em estado de oxidação menos elevado na solução em torno dele;
- aumentar a massa do catodo.

Toda pilha se caracteriza por uma diferença de potencial entre seus eletrodos em circuito aberto, que é a sua força eletromotriz (fem). Ela é, segundo a convenção de sinais recomendada pela IUPAC, igual a

$E_{pilha} = E_{catodo} – E_{anodo}$ ou $E_{pilha} = E_c – E_a$

onde E_{catodo} e E_{anodo} são os potenciais de redução dos eletrodos.

No caso da pilha Zn | Zn^{2+} (1 M) || H^+(1 M) | H_2 (Pt) os elétrons se dirigem espontaneamente do eletrodo de zinco para o de hidrogênio. No

entanto, na pilha Cu | Cu^{2+} (1 M) || H^+ (1 M) H_2 (Pt) ocorre o inverso, isto é, os elétrons se dirigem do eletrodo de hidrogênio para o eletrodo de cobre. (GENTIL, 2008).

A IUPAC, na sua XVII Conferência adotou a seguinte convenção de sinais, escrevendo-se a reação do eletrodo como sendo a de redução, isto é, $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$, tendo-se os valores de potenciais para os casos de zinco e de cobre

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn \quad (-0{,}763\ V)$$

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \quad (+0{,}337\ V)$$

Os potenciais de eletrodos de vários metais foram medidos diretamente, ou calculados a partir de dados termodinâmicos e relacionados sob a forma de potenciais (Tabela 1.1). (GENTIL, 2008).

1.4.3 - Limitações no uso da tabela de potenciais

A tabela de potenciais nos dá a possibilidade de uma reação processar-se, mas não diz nada quanto à velocidade da reação, isto é, quanto à cinética da reação. (GENTIL, 2008).

Um valor de potencial de oxidação mais positivo só indica que haverá maior liberação de energia quando o metal for oxidado e não que a oxidação ocorrerá mais rapidamente. Esse tipo de confusão é muito comum e a origem está nas muitas coincidências como, por exemplo, no caso dos metais sódio (Na), ferro (Fe), cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au), que têm potenciais padrão de oxidação, respectivamente, +2,714 V, +0,44 V, -0,337 V, -0,799 V e -1,5 V, permitindo, portanto, prever o que ocorre na realidade: a facilidade e a rapidez de oxidação desses metais decrescem no sentido do sódio para o ouro. Assim:

• o sódio é rapidamente oxidado em presença de água, formando

Potencial de oxidação E^0(V)	Reação do eletrodo	Potencial de Redução E^0(V)	Potencial de oxidação E^0(V)	Reação do eletrodo	Potencial de Redução E^0(V)
Solução aquosa ácida			Solução aquosa ácida (continuação)		
+3,09	$3/2\ N_2 + e \Leftrightarrow N_3^-$	-3,09	-0,564	$MnO_4^- + e \Leftrightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
+3,045	$Li^+ + e \Leftrightarrow Li$	-3,045	-0,682	$O_2 + 2H+ + 2e \Leftrightarrow H_2O_2$	+0,682
+2,925	$K^+ + e \Leftrightarrow K$	-2,925	-0,72	$H_2O_2 + H^+ + e \Leftrightarrow OH + H_2O$	+0,72
+2,925	$Rb^+ + e \Leftrightarrow Rb$	-2,925	-0,771	$Fe^{3+} + e \Leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
+2,89	$Sr^{2+} + 2e \Leftrightarrow Sr$	,-2,89	-0,789	$Hg_2^{2+} + 2e \Leftrightarrow 2Hg$	+0,789
+2,87	$Ca^{2+} + e \Leftrightarrow Ca$	-2,87	-0,799	$Ag^+ + e \Leftrightarrow Ag$	+0,799
+2,714	$Na^+ + e \Leftrightarrow Na$	-2,714	-0,8	$Rh^{3+} + 3e \Leftrightarrow Rh$	+0,8
+2,52	$La^{3+} + 3e \Leftrightarrow La$	-2,52	-0,920	$2Hg^{2+} + 2e \Leftrightarrow Hg_2^{2+}$	+-0,920
+2,48	$Ce^{3+} + 3e \Leftrightarrow Ce$	-2,48	-0,987	$Pd^{2+} + 2e \Leftrightarrow Pd$	+0,987
+2,37	$Mg^{2+} + 2e \Leftrightarrow Mg$	-2,37	-1,065	$Br_2(l) + 2e \Leftrightarrow 2Br^-$	+1,065
+2,37	$Y^{3+} + 3e \Leftrightarrow Y$	-2,37	-1,229	$O_2+4H^++4e \Leftrightarrow 2H_2O$	+1,229
+2,25	$½\ H_2 + e^- \Leftrightarrow H^-$	-2,25	-1,33	$Cr_2O_7^{2-}+14H^+ + 6e \Leftrightarrow 2Cr^3+ 7H_2O$	+1,33
+2,08	$Sc^{3+} + 3e \Leftrightarrow Sc$	-2,08	-1,360	$Cl_2 + 2e \Leftrightarrow 2Cl^-$	+1,360
+2,07	$Pu^{3+} + 3e \Leftrightarrow Pu$	-2,07	-1,50	$AU^{3+} + 3e \Leftrightarrow Au$	+1,50
+1,85	$Be^{2+} + 2e \Leftrightarrow Be$	-1,85	-1,5	$H0_2 + H^+ + e \Leftrightarrow H_2O_2$	+1,5
+1,80	$U^{3+} + 3e \Leftrightarrow U$	-1,80	-1,51	$MnO_4^-+8H^+ + 5e \Leftrightarrow Mn^{2+} +4H_2O^-$	+1,51
+1,66	$Al^{3+} + 3e \Leftrightarrow Al$	-1,66	-1,63	$HClO + H^+ + e \Leftrightarrow ½\ Cl_2 + H_2O$	+1,63
+1,63	$Ti^{2+} + 2e \Leftrightarrow Ti$	-1,63	-1,7	$Au^+ + e \Leftrightarrow Au$	+1,7
+ 1,53	$Zr^{4+} + 4e \Leftrightarrow Zr$	- 1,53	-1,77	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow 2H_2O$	+1,77
+1,18	$Mn^{2+} + 2e \Leftrightarrow Mn$	-1,18	-1,82	$Co^{3+} + e \Leftrightarrow Co^{2+}$	+1,82
+1,1	$Nb^{3+} + 3e \Leftrightarrow Nb$	-1,1	-1,9	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \Leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,9
+0,89	$TiO^{2+} + 2H^+ +4e \Leftrightarrow TiO + H_2O$	-0,89	-1,98	$Ag^{2+} + e \Leftrightarrow Ag^+$	+1,98
+0,81	$Ta_2O_5 + 10H^+ +10e \Leftrightarrow 2Ta + 5H_2O$	-0,81	-2,07	$O_3 + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
+0,763	$Zn^{2+} + 2e \Leftrightarrow Zn$	-0,763	-2,65	$Fe + 2e \Leftrightarrow 2Fe^-$	+2,65
+0,74	$Cr^{3+} + 3e \Leftrightarrow Cr$	-0,74	-2,8	$OH + H^+ + e \Leftrightarrow H2O$	+2,8
+0,65	$Nb_2O_5 + 10H^+ +10e \Leftrightarrow 2Nb + 5H_2O$	-0,65	-3,00	$F_2 + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow 2HF(aquoso)$	+3,00
+0,53	$Ga^{3+} + 3e \Leftrightarrow Ga$	-0,53			
+0,440	$Fe^{2+} + 2e \Leftrightarrow Fe$	-0,440	Solução aquosa básica		
+0,41	$Cr^{3+} + e \Leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,41			
+0,403	$Cd^{2+} + 2e \Leftrightarrow Cd$	-0,403	+2,69	$Mg(OH)_2 + 2e \Leftrightarrow Mg + 2OH^-$	-2,69
+0,37	$Ti^{3+} + e \Leftrightarrow Ti^{2+}$	-0,37	+2,35	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e \Leftrightarrow Al + 4OH^-$	-2,35
+0,342	$In^{3+} + 3e \Leftrightarrow In$	-0,342	+1,70	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \Leftrightarrow Si + 6OH^-$	-1,70
+0,3363	$Ti^+ + e \Leftrightarrow Ti$	-0,3363	+1,3	$Cr(OH)_3 + 3e \Leftrightarrow Cr + 3OH^-$	-1,3
+0,277	$Co^{2+} + 2e \Leftrightarrow Co$	-0,277	+1,245	$Zn(OH)_2 + 2e \Leftrightarrow Zn + 4OH^-$	-1,245
+0,255	$V^{3+} + e \Leftrightarrow V^{2+}$	-0,255	+1,216	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \Leftrightarrow Zn + 4OH^-$	-1,216
+0,250	$Ni^{2+} + 2e \Leftrightarrow Ni$	-0,250	+1,05	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \Leftrightarrow Mo + 8OH^-$	-1,05
+0,2	$Mo^{3+} + 3e \Leftrightarrow Mo$	-0,2	+ 1,0	$In(OH)_3 + 3e \Leftrightarrow In + 3OH^-$	- 1,0
+0,136	$Sn^{2+} + 2e \Leftrightarrow Sn$	-0,136	+0,90	$Sn(OH)_6^{2-} + 2e \Leftrightarrow H_2SnO_2^- +H_2O+3OH^-$	-0,90
+0,13	$O_2 + H^+ + e \Leftrightarrow HO_2$	-0,13	+0,877	$Fe(OH)_2 + 2e \Leftrightarrow Fe +2OH^-$	-0,877
+0,126	$Pb^{2+} + 2e \Leftrightarrow Pb$	-0,126	+0,828	$2H_2O + 2e \Leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,828
+0,09	$WO_3 + 6H^+ + 6e \Leftrightarrow W + 3H_2O$	-0,09	+0,56	$Fe(OH)_3 + e \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
0,000	$2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2$	0,000	+0,56	$O_2 + e \Leftrightarrow O_2^-$	-0,56
-0,1	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \Leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$	+0,1	+0,54	$HPbO_2^- +H_2O + 2e \Leftrightarrow Pb + 3HO^-$	-0,54
-0,102	$Si + 4H^+ + 4e \Leftrightarrow SiH_4$	+0,102	+0,48	$S + 2e \Leftrightarrow S_2^-$	-0,48
-0,13	$C + 4H^+ + 4e \Leftrightarrow CH_4$	+0,13	+0,24	$HO_2^- + H_2O + e \Leftrightarrow OH + 2HO^-$	-0,24
-0,141	$S + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2S$	+0,141	+0,13	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \Leftrightarrow Cr(OH)_3+ 5OH^-$	-0,13
-0,15	$Sn^{4+} + 2e \Leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15	+0,12	$Cu(NH_3)_2 + e \Leftrightarrow Cu +2H_3$	-0,12
-0,152	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \Leftrightarrow 2Sb + 3H_2O$	+0,152	+0,076	$O_2 + H_2O + 2e \Leftrightarrow H2O^- + OH^-$	-0,076
-0,153	$Cu^{2+} + e \Leftrightarrow Cu+$	+0,153	+0,017	$AgCN + e \Leftrightarrow Ag + CN^-$	-0,017
-0,16	$BiOCl + 2H^+ + 3e \Leftrightarrow Bi + H_2O + Cl^-$	+0,16	-0,4	$O_2^- + H_2O + e \Leftrightarrow OH^- + HO_2^-$	+0,4
-0,222	$AgCl + e \Leftrightarrow Ag + Cl^-$	+0,222	-0,401	$O_2 + 2H_2O + 4e \Leftrightarrow 4OH^-$	+0,401
-0,32	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \Leftrightarrow Bi + H_20$	+0,32	-0,88	$HO_2^- + H_2O + 2e \Leftrightarrow 3OH^-$	+0,88
-0337	$Cu^{2+} + 2e \Leftrightarrow Cu$	+0,337	-0,89	$ClO^- + H_2O + 2e \Leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89
-0,45	$H_2S0_3 + 4H^+ + 4e \Leftrightarrow S + 3H_2O$	+0,45	-0,9	$FeO_4^{3-} + 2H_2O + 3e \Leftrightarrow FeO_2^- + 40H^-$	+0,9
-0,521	$Cu^+ + e = Cu$	+0,521	-1,24	$O_3 + H_2O + 2e \Leftrightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24
-0.536	$I_2 +2e \Leftrightarrow 2I^-$	+0,536	-2,0	$OH + e \Leftrightarrow OH^-$	+2,0

Tabela 1.1 – Potencial de eletrodo – Diagrama de Pourbaix (GENTIL, 2008).

hidróxido de sódio e liberando hidrogênio que se inflama, $Na + H_20 \rightarrow NaOH + ½\ H_2$;

• o ferro se oxida mais facilmente do que cobre, prata e ouro, formando óxidos de ferro,

$$Fe \xrightarrow{O_2} FeO, Fe_20_3, Fe_30_4;$$

• o cobre se oxida mais rapidamente do que prata e ouro, formando óxidos de cobre,

$$Cu \xrightarrow{O_2} Cu_2O, CuO;$$

• a prata se oxida formando óxido de prata, $Ag \xrightarrow{O_2} Ag_2O$

• o ouro não se oxida em contato com oxigênio.

A informação **associada** à **medida de potencial** é termodinâmica e não cinética. (GENTIL, 2008).

A tabela de potenciais foi estabelecida para condições padronizadas, isto é, maia pilha ou eletrodo sempre constituído de um metal em contato com a solução 1M de seus íons a 298K e 1 atm. Logo, se essas condições mudarem os valores de potenciais serão alterados, podendo mudar assim a posição relativa dos elementos da tabela. (GENTIL, 2008).

Tomando-se, por exemplo, o par $M \mid M^{n+}$ (1 M), tem-se o equilíbrio

$$M^{n+} + ne \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} M$$

Este equilíbrio é influenciado pela concentração (princípio Le

Chatelier) dos íons M^{n+} na solução, podendo-se ter os casos:

a) a concentração de M^{n+} é maior do que aquela correspondente ao equilíbrio, isto é, maior do que um molar, 1M: neste caso, o equilíbrio é deslocado no sentido (1); logo, a tendência de o eletrodo metálico ceder elétrons diminui e, consequentemente, o potencial de redução é maior que o potencial do eletrodo em equilíbrio;

b) a concentração de M^{n+} é menor que 1M; neste caso o equilíbrio é deslocado no sentido (2); logo, a tendência de o eletrodo metálico ceder elétrons aumenta, e consequentemente o potencial de redução é menor que o potencial de eletrodo em equilíbrio.

A tabela 1.2 mostra a influência da concentração do eletrólito no potencial do eletrodo. (GENTIL, 2008).

1.4.3.1 - Equação de Nerst

Na prática não é sempre possível, nem de interesse, ter-se às concentrações iônicas, das espécies presentes, iguais a 1 M ou atividade unitária. Assim sendo, têm-se valores de potenciais diferentes dos apresentados na tabela de potenciais padrão (Tabela 1.1). Para a determinação desses novos potenciais, emprega-se a equação desenvolvida por Nernst

$$E = E^0 - [RT/nF] \ln a_{Est.Red.} / a_{Est.Oxi.} \text{ ou } E = E^0 + [RT/nF] \ln a_{Est.Red.} / a_{Est.Oxi.}$$

E: potencial observado

E^O: potencial padrão

R: constante dos gases perfeitos

T: temperatura, em graus Kelvin

n: número de elétrons envolvidos (modificação de oxidação das espécies químicas) ou número recebidos pelo agente oxidante ou cedidos redutor

F: constante de Faraday

$a_{Est.Red.}$: atividade do estado reduzido da espécie

$a_{Est.Oxi.}$: atividade do estado oxidado da espécie

Para fins práticos, usam-se os valores

$R = 8,314\ j\ K^{-l}\ mol^{-1}$

T = 298 K (25°C é a temperatura mais usada para medida eletroquímicas)

F = 96.500 coulombs

Transformando-se o logaritmo neperiano em logaritmo decimal, introduzindo-se o fator 2,303, pode-se escrever a equação de Nernst da seguinte forma:

$$E = E^0 - 0,0591/n \log a_{Est.Red.} / a_{Est.Oxi.}$$

Concentração (Molaridade)	1,0	0,1	0,01	0,001	10^{-6}	10^{-9}
Potencial (Volt)						
Fe | Fe^{2+}	- 0,440	- 0,4698	-0,4994	- 0,5289	-0,6177	-0,7064
Cd | Cd^{2+}	- 0,403	- 0,4309	- 0,4605	-0,4900	-0,5788	- 0,6675

Tabela 1.2 - Influência da concentração no potencial (GENTIL, 2008).

1.4.4 - Diagramas de Pourbaix

Pourbaix desenvolveu um método gráfico, relacionando potencial e pH, que apresenta uma possibilidade para se prever as condições sob as quais

pode-se ter **corrosão**, **imunidade** ou possibilidade de **passivação**. (GENTIL, 2008).

As representações gráficas das **reações possíveis**, a **25°C** e sob pressão de **1 atm** entre os metais e a água, para valores usuais de pH e diferentes valores do potencial de eletrodo, são conhecidas como **diagramas de Pourbaix**, nos quais os parâmetros de potencial de eletrodo, em relação ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio (E_H) e pH, são representados para os vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo E_H como ordenada e pH como abscissa. (GENTIL, 2008).

As reações que só dependem do **pH** são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das **ordenadas**. (GENTIL, 2008).

As reações que só dependem do potencial (**E_H**) são representadas por um conjunto de paralelas ao eixo das **abscissas**. (GENTIL, 2008).

As reações que dependem do **pH** e do **potencia**l são representadas por um conjunto de retas inclinadas. As equações dessas retas decorrem da aplicação da equação de Nernst às reações em questão. (GENTIL, 2008).

Quando não há substâncias gasosas ou substâncias dissolvidas e há somente íons H^+ em solução, a família de retas paralelas inclinadas em relação ao eixo das abscissas tem coeficiente angular igual à -0,0591 V/pH (veja equação de Nernst). (GENTIL, 2008).

Os diagramas de Pourbaix representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como representam condições de equilíbrio, não podem ser usados para prever a velocidade de reações de corrosão. (GENTIL, 2008).

A Figura 1.3 representa o diagrama de equilíbrios eletroquímicos

E - pH relativo ao caso do ferro em presença de soluções aquosas diluídas, a 25°C. (GENTIL, 2008).

As duas linhas paralelas a e b de inclinação -0,0591 V/pH representam as condições de equilíbrio das reações eletroquímicas:

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ou $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (linha a)

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ (linha b)

Abaixo da linha ***a*** correspondendo a P_{H2} = 1 atm, a água tende a se decompor por redução gerando H_2. Acima da linha b correspondendo a p_{O2} = 1 atm, a água tende a se decompor por oxidação gerando O_2:

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

A região compreendida entre as linhas a e b é o domínio da estabilidade termodinâmica da água. (GENTIL, 2008).

As linhas tracejadas 1', 2', 3', 4'... representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos. Por exemplo, a linha 4' representa as condições de igualdade de atividade das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} na reação:

$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Onde as condições de equilíbrio são:

$E = 0,771 + 0,0591 \log (Fe^{3+} / Fe^{2+})$

Abaixo desta linha o íon ferroso Fe^{2+} predomina e acima desta os íons férricos Fe^{3+} são predominantes. (GENTIL, 2008).

As linhas 13 e 17 separam os domínios de estabilidade relativa dos corpos sólidos considerados Fe, Fe_3O_4 e Fe_2O_3. Finalmente, as famílias de

linhas 20, 28, 26 e 23 representam as condições de equilíbrio entre corpos sólidos e corpos dissolvidos para log (M) = 0, -2, -4 e -6. Essas linhas são conhecidas como linhas de solubilidade do composto considerado. (GENTIL, 2008).

O diagrama potencial-pH define regiões onde o ferro está dissolvido principalmente sob a forma de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e $HFeO_2^-$ e regiões onde o metal é estável sob a forma de uma fase sólida tal como o metal puro ou um de seus óxidos. Se o pH e o potencial de eletrodo na interface metal / solução são tais que correspondem à região onde os íons Fe^{2+} são estáveis, o ferro se **dissolverá** até que a solução atinja a concentração de equilíbrio indicada pelo diagrama. Tal **dissolução** nada mais é do que a **corrosão do meta**l. Se as condições correspondem a uma região onde o metal é estável (dentro da região inferior do diagrama), o metal não se corroerá e será imune contra a corrosão. Finalmente, se as condições de interface correspondem a uma **região de estabilidade de um óxido**, por exemplo, Fe_20_3, e se este é **suficientemente aderente** à superfície e compacto, formará na superfície do metal **uma barreira** contra a ação corrosiva da solução. Tal situação é chamada de **passivação**. (GENTIL, 2008).

O diagrama da Figura 1.3 permite estabelecer as seguintes considerações:

- o ferro em presença de soluções aquosas isenta de oxigênio ou de outros oxidantes tem um potencial de eletrodo que se situa abaixo da linha **a**, o que implica a possibilidade de desprendimento de hidrogênio. A pH ácidos e a pH fortemente alcalinos, o ferro se corrói com redução de H^+. A pH compreendido entre aproximadamente 9,5 e aproximadamente 12,5, o ferro tende a se transformar em Fe_3O_4 com desprendimento de hidrogênio;
- a presença de oxigênio dentro da solução tem por efeito elevar o potencial do ferro. A pH inferior a aproximadamente 8, a elevação do potencial será insuficiente para provocar a passivação do ferro;

a pH superior a aproximadamente 8, o oxigênio provoca a passivação do ferro, com formação de um filme de óxido que será geralmente protetor em soluções isentas de Cl^-;

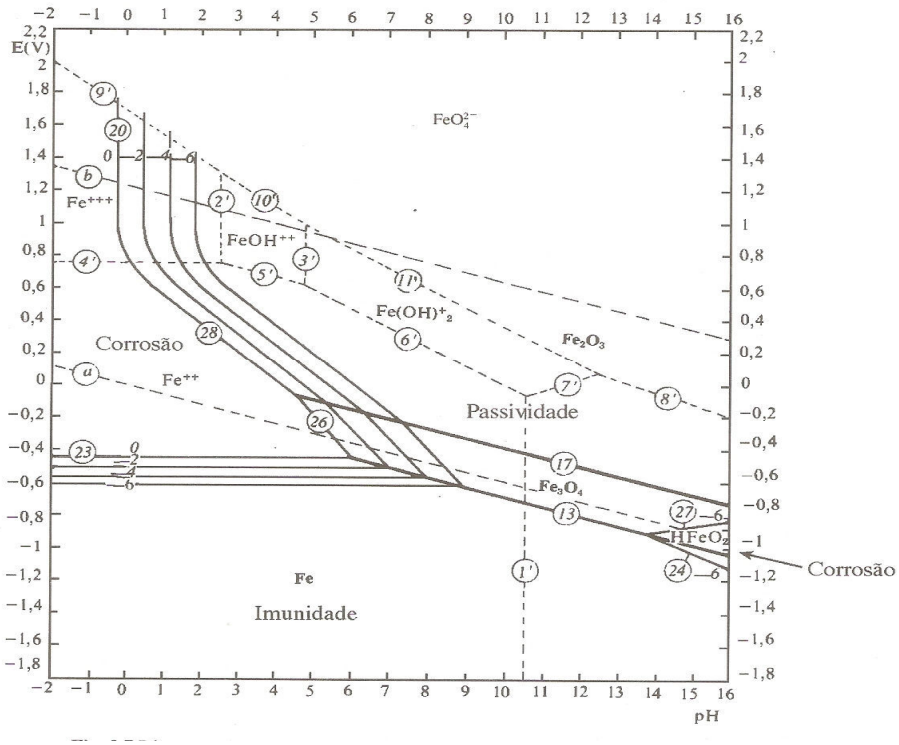


Figura 1.3 - Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H2O a 25º C (GENTIL, 2008).

• a proteção catódica do ferro por anodo de sacrifício ou por corrente impressa corresponde, no diagrama E-pH, a abaixar o potencial do metal para um valor dentro do domínio de imunidade do ferro. A utilização do diagrama E-pH para este fim assegurará ao engenheiro a proteção da estrutura contra a corrosão e um consumo racional de energia, pois basta manter o potencial da estrutura abaixo das linhas 23, 13 ou 24 do diagrama, segundo o pH do meio;

• no caso da proteção por passivação, proteção anódica, o metal será recoberto por um filme de óxido estável (Fe_3O_4 ou Fe_2O_3), segundo as circunstâncias de potencial ou de pH); a proteção será

perfeita ou imperfeita, dependendo do filme de óxido que pode isolar perfeitamente ou imperfeitamente o metal do meio. No caso de proteção imperfeita, a corrosão ocorrerá nos pontos fracos do filme passivante e haverá então um ataque localizado. A proteção por passivação pode ser extremamente perigosa em meios contendo íons agressivos como Cl^-, pois a corrosão localizada tem controle e diagnóstico mais difíceis do que a corrosão generalizada.

O diagrama de Pourbaix é normalmente simplificado (Figura 1.4), representando as regiões de corrosão, imunidade e passividade. Esse diagrama simplificado mostra de forma sumária o comportamento previsto para um metal puro imerso em água pura. (GENTIL, 2008).

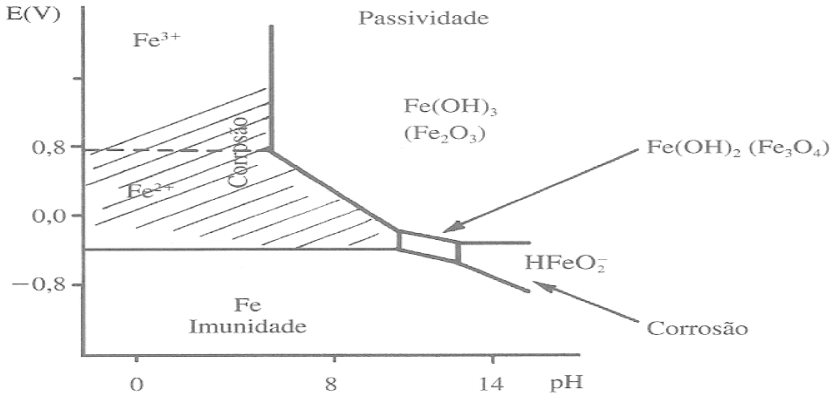


Figura 1.4 - Diagrama simplificado de potencial e pH para o sistema Fe-H_2O (GENTIL, 2008).

Os diagramas de equilíbrios eletroquímicos **potencial** e **pH** são extremamente úteis no estudo da corrosão e da proteção contra a corrosão dos metais em meio aquoso. Entretanto, por si só não são suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal-meio. É necessário também que se faça um estudo cinético das reações ocorrendo na superfície do eletrodo, assim como análises dos

produtos de corrosão e observações da superfície corroída. (GENTIL, 2008).

1.4.5 - Potenciais de eletrodos irreversíveis

Em eletroquímica, os potenciais de eletrodos reversíveis são aqueles que correspondem ao equilíbrio entre o metal e os íons desse mesmo metal que estão em solução. Para cada valor de potencial reversível existe um estado bem definido de equilíbrio entre o metal e os íons correspondentes que pode ser expresso, como já visto, por:

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$

Os potenciais de eletrodo que se estabelecem sobre uma superfície metálica em contato com um eletrólito são de importância primordial para os processos de corrosão. Três aspectos diferentes relativos aos potenciais, devem ser considerados:

a) conhecimento da natureza e da grandeza dos potenciais iniciais que apresentam os diferentes metais nos diversos casos de corrosão, sob a influência de toda a sorte de fatores;

b) Conhecimento de como os potenciais iniciais se distribuem sobre a superfície metálica;

c) Conhecimento da variação dos potenciais dos eletrodos durante o processo corrosivo, isto é, após o contato do metal com o eletrólito.

O aspecto mais importante é a **determinação das diferenças de potenciai**s que se estabelecem quando se atinge um **estado estacionário**, isto é, os potenciais de eletrodos que se modificaram sob a influência da polarização e outros fatores. Essas diferenças de potenciais vão influenciar as **intensidades** de correntes de corrosão e, consequentemente, a dissolução das áreas anódicas, isto é, a **corrosão do metal**. (GENTIL, 2008).

No estudo dos fenômenos de corrosão ocorre, mais freqüentemente, o caso de o metal estar em contato com uma solução contendo íons metálicos

diferentes dos seus, como, por exemplo, ferro ou alumínio em solução de NaCl. Nesses casos, no início do processo corrosivo a solução contém íons Na^+, Cl^-, OH^-, e H^+, e não Fe^{2+} ou Al^{3+}.

Para o caso do ferro, pode-se admitir inicialmente a reação de oxidação do ferro:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

que não chega a formar um eletrodo reversível, não atingindo, portanto, um equilíbrio que evidentemente faria com que cessasse o processo de oxidação do metal. Isto não ocorre, e o ferro vai-se oxidando, ou corroendo, porque ocorre, também, a reação de redução

$$H_2O + ½\ O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$$

e este OH^- vai reagir com os íons Fe^{2+} formando produtos insolúveis: $Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$2Fe(OH)_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

não deixando, portanto, que haja Fe^{2+} em solução para atingir o equilíbrio.

Esses potenciais são chamados de **potenciais de eletrodos irreversíveis**, isto é, potenciais dos sistemas para os quais as condições conhecidas não permitem definir a natureza do fenômeno reversível. A equação de Nernst pode ser aplicada somente nos casos em que um potencial irreversível puder ser definido em função de uma reação reversível. Para os casos de eletrodos irreversíveis, que são os mais freqüentes em corrosão, são, então, estabelecidos valores experimentais. (GENTIL, 2008).

O potencial real de um metal em uma dada solução pode depender de vários fatores, citando-se entre eles:

a) magnitude das correntes para os possíveis equilíbrios;

b) número de reações possíveis que podem ocorrer nos eletrodos;

c) formação de película;

d) formação de íons complexos;

e) impurezas na solução;

f) temperatura.

Na maioria das reações de corrosão mais de um desses fatores podem ocorrer simultaneamente, daí o potencial real ser resultante de dois ou mais processos nos eletrodos. Esse potencial é comumente chamado **potencial de corrosão**.

A Tabela 1.3, retirada de Akimov, dá os potenciais de eletrodos de alguns metais em soluções aquosas a 3% de NaCl e soluções aquosas contendo 3% de NaCl e 0, I % de H_2O_2, usando como referência o eletrodo de hidrogênio. (GENTIL, 2008).

1.4.6 - Tabelas práticas

As limitações da tabela de potenciais padrão e o fato das ligas não serem incluídas nesta tabela sugerem o uso de tabelas práticas, nas quais os metais e ligas estão distribuídos de acordo com seus potenciais, medidos em um dado meio corrosivo. (GENTIL, 2008).

Uma tabela de grande utilidade é a chamada tabela prática em **água do mar** (Tabela 1.4), na qual os principais metais e as ligas mais usadas estão dispostos seguindo sua maior ou menor tendência a sofrer corrosão. (GENTIL, 2008).

Pode-se notar que, embora com pequenas alterações, as posições relativas dos metais na tabela de potenciais de eletrodos padrão são mantidas, evidenciando, assim, a sua importância no estudo de corrosão galvânica. (GENTIL, 2008).

Metal	Potencial em solução				Potencial padrão
	3% de NaCl		3% de NaCl 0,1% de H2O2		
	inicial	Final	inicial	final	
Ag	+0,24	+0,20	+0,23	+0,23	+0,80
Cu	+0,02	+0,05	+0,20	+0,05	+0,34
Bi	-0,15	-0,18	-	-	+0,28
Sb	-0,12	-0,19	-	-	+0,25
Sn	-0,25	-0,25	-0,08	+0,1	-0,1
Pb	-0,39	-0,26	-0,35	-0,24	-0,12
Ni	-0,13	-0,02	+0,2	+0,05	-0,22
Co	-0,17	-0,45	-	-	-0,29
Cd	-0,58	-0,52	+0,50	-0,50	-0,40
Fe	-0,34	-0,50	-0,25	-0,50	-0,43
Cr	-0,02	+0,23	+0,40	+0,60	-0,557
Zn	-0,83	-0,83	-0,77	-0,77	-0,76
Mn	-1,05	-0,91	-	-	-1,04
Al	-0,63	-0,63	-0,52	-0,52	-1,34
Mg	-1,45	-	-1,4	-	-1,55

Tabela 1.3 - Potenciais de eletrodos (volt) (GENTIL, 2008).

Algumas divergências entre as posições ocupadas na tabela de potenciais de eletrodos padrão e na tabela prática podem ser facilmente explicadas:

- a posição das ligas de alumínio, abaixo de zinco: o alumínio tem grande tendência a se oxidar formando uma camada protetora de óxido de alumínio e modificando, assim, seu comportamento, tomando-o passivo e impedindo o prosseguimento do processo de oxidação;
- a posição do titânio: nesta tabela ele aparece próximo de materiais metálicos mais nobres ou menos sujeitos à oxidação em meios oxidantes mais freqüentes. Isto é devido também à formação de óxido de titânio, TiO_2, que tem características protetoras;
- os aços inoxidáveis passivos, AISI 410, 430, 304 e 316: esta posição é devida a passivação desses aços, geralmente por causa da formação do óxido de cromo, Cr_2O_3, que é protetor.

A tabela 1.5, que também pode ter valor prático em corrosão, apresenta possíveis reações entre metais e água e metais e ácidos não-oxidantes, bem como entre óxidos metálicos e hidrogênio. (GENTIL, 2008).

Extremidade anódica (corrosão)	
1. Magnésio	23. Latão Amarelo
2. Ligas de Magnésio	24. Latão Almirantado
3. Zinco	25. Latão Alumínio
4. Alclad 38	26. Latão Vermelho
5. Alumínio 3S	27. Cobre
6. Alumínio 61S	28. Bronze
7. Alumínio 63S	29. Cupro-Níquel 90/10
8. Alumínio 52	30. Cupro-Níquel 70/30 (baixo teor de ferro)
9. Cádmio	31. Cupro-Níquel 70/30 (alto teor de ferro)
10. Aço doce	32. Níquel (passivo)
11. Aço baixo teor liga	33. Inconel (passivo)
12. Aço-liga	34. Monel
13. Ferro fundido	35. Hastelloy C
14. Aço AISI 410 (ativo)	36. Aço AISI 410 (passivo)
15. Aço AISI 430 (ativo)	37. Aço AISI 430 (passivo)
16. Aço AISI 304 (ativo)	38. Aço AISI 304 (passivo)
17. Aço AISI 316 (ativo)	39. Aço AISI 316 (passivo)
18. Chumbo	40. Titânio
19. Estanho	41. Prata
20. Níquel (ativo)	42. Grafite
21. Inconel (ativo)	43. Ouro
22. Metal Muntz	44. Platina
	Extremidade catódica (proteção)

Tabela 1.4 - Tabela prática em água do mar (GENTIL, 2008).

1.4.7 - Espontaneidade das reações de corrosão

A quantidade máxima de energia que se pode obter de uma reação química, sob forma de energia elétrica, é igual à variação energia livre da reação. (GENTIL, 2008).

Termodinamicamente se prova que o potencial de redução (E) de um eletrodo, funcionando reversivelmente, está relacionado com a variação de

energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema:

$$\Delta G = -Nfe$$

Elemento	Símbolo	Observações
1. Potássio	K	1. Elementos de 1-5 liberam hidrogênio de água a frio $2Na + 2HOH \rightarrow 2NaOH + H_2$
2. Sódio	Na	2. Elementos de 1-12 liberam hidrogênio de vapor d'água $Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2$
3. Bário	Ba	3. Elementos de 1-16 liberam hidrogênio de ácidos não-oxidantes $Zn + 2HCl \rightarrow H_2 + ZnCl_2$
4. Estrôncio	Sr	4. Elementos de 1-22 reagem com oxigênio e formam óxidos $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$
5. Cálcio	Ca	5. Elementos de 23-25 formam óxidos por métodos indiretos $AuCl_3 + 3KOH \rightarrow Au(OH)_3 + 3KCl$ $2Au(OH)_3 \rightarrow Au_2O_3 + 3H_20$
6. Magnésio	Mg	
7. Alumínio	Al	
8. Manganês	Mn	
9. Zinco	Zn	
10. Cromo	Cr	6. Se aquecidos, os óxidos dos elementos 21-25 se decompõem, dando metal e oxigênio $2HgO \xrightarrow{\Delta} 2Hg + O_2$
11. Cádmio	Cd	
12. Ferro	Fe	
13. Cobalto	Co	7. Os óxidos dos elementos 1-11 não são reduzidos por hidrogênio, dando metal $MgO + H_2$ (não há reação)
14. Níquel	Ni	
15. Estanho	Sn	
16. Chumbo	Pb	8. Os óxidos dos elementos 12-25 podem ser reduzidos por hidrogênio, com aquecimento $Fe_3O_4 + 4H_2 \xrightarrow{\Delta} 3Fe + 4H_20$
17. Hidrogênio	H	
18. Cobre	Cu	
19. Arsênico	As	
20. Bismuto	Bi	9. Os óxidos dos metais abaixo do hidrogênio são facilmente reduzidos por hidrogênio $CuO + H_2 \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2$
21. Antimônio	Sb	
22. Mercúrio	Hg	
23. Prata	Ag	
24. Platina	Pt	
25. Ouro	Au	

Tabela 1.5 - Reações entre metais e água e metais e ácidos não-oxidantes, e entre óxidos metálicos e hidrogênio (GENTIL, 2008).

Sendo:

n = número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo.

F = Faraday = 96.500 coulombs.

E= potencial do eletrodo em volt.

Com essas unidades, a variação de energia livre é expressa em joules por mol. Para obter ΔG em quilocalorias por mol, emprega-se a expressão

$$G = (- nFE/ 4,18) \text{ cal mol}^{-1} = -23.060 \text{ nE cal mol}^{-1}$$

Quando os eletrodos estiverem a 25°C e 1 atm de pressão tem-se a variação de energia livre de Gibbs padrão

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

e, por meio dessa equação, pode-se prever a possibilidade de ocorrer determinadas reações. Assim, para

$E^0 < 0 \rightarrow \Delta G^0 > 0$: reação não-espontânea

$E^0 > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0$: reação espontânea

Deve-se levar em consideração, porém, que um valor negativo de ΔG mede somente a espontaneidade de uma reação e não a velocidade dessa reação. Assim, um valor de ΔG muito negativo pode ou não ser acompanhado de uma velocidade elevada de reação, podendo esta ser rápida ou lenta, dependendo de vários fatores. Entretanto, pode-se, com certeza, afirmar que a reação não se passa nas condições estipuladas se o valor de ΔG for positivo. As equações abaixo evidenciam a importância destas considerações.

$Mg + H_2O\ (1) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow Mg(OH)_2\ (s) \quad \Delta G^0 = -140kcal$

$Fe + H_2O\ (1) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow Fe(OH)_2(s) \quad \Delta G^0 = -58,5kcal$

$Cu + H_2O\ (1) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow Cu(OH)_2\ (s) \quad \Delta G^0 = -28,3kcal.$

$Au + 3/2\ H_2O\ (1) + ¾\ O_2(g) \rightarrow Au(OH)_3\ (s) \quad \Delta G^0 = +15,7kcal$

Observa-se, então, que o valor positivo para ΔG^0, no caso do ouro, indica que esse metal não sofre corrosão em meio aquoso para formar $Au(OH)_3$.

No caso dos valores negativos de ΔG, pode-se verificar que o cobre é o metal que tem menor tendência a ser corroído em meio aquoso aerado, conforme é também comprovado na prática. (GENTIL, 2008).

A Tabela 1.6 mostra os valores de ΔG^0 para as reações mais frequentes nos processos de corrosão.

Observações relativas à Tabela 1.6:

a) os dados apresentados para "corrosão tipo hidrogênio" são válidos para reações do tipo:

$M(s) + 2H_2O\ (1) \rightarrow M(OH)_2\ (s) + H_2\ (g, 1\ atm)$

$M(s) + H_2O\ (1) \rightarrow MO\ (s) + H_2\ (g, 1\ atm)$

Os potenciais dados são os potenciais reversíveis para pilhas galvânicas de corrosão, nas quais as reações no anodo e no catodo se somam para fornecer a reação global de corrosão. (GENTIL, 2008).

Exemplo:

Anodo: $Zn(s) + 20H^- \rightarrow Zn(OH)_2\ (s) + 2e$

Catodo: $2H_2O\ (1) + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\ (g, 1\ atm)$

Reação global: $Zn(s) + 2H_2\ (1) \rightarrow Zn(OH)_2\ (s) + H_2\ (g, 1\ atm)$

Um valor positivo para E ou um valor negativo para ΔG significa que a reação é espontânea. (GENTIL, 2008).

		Corrosão Tipo Hidrogênio P_{H2} = 1 atm		Corrosão Tipo Oxigênio (P_{O2} = 0,21 atm)	
Metal	**Produto sólido**	**E (volt)**	**ΔG^0 (cal/mol)**	**E (volt)**	**ΔG^0 (cal/mol)**
Mg	$Mg(OH)_2$	+ 1,823	- 84.000	+ 3,042	- 140.000
Al	$Al(OH)_3$	+ 1,48	- 102.600	+ 2,70	- 180.700
Mn	$Mn(OH)_2$	+ 0,60	- 27.600	+ 1,81	- 83.200
	$Mn(OH)_3$	+ 0,256	- 17.700	+ 1,50	- 100.000
	MnO_2	- 0,14	+ 12.700	+ 1,11	- 101.000
Cr	$Cr(OH)_3$	+ 0,47	- 32.500	+ 1,69	- 117.000
Zn	$Zn(OH)_2$	+ 0,417	-19.200	+ 1,636	- 75.200
Fe	Fe_3O	+ 0,082	- 5.000	+ 1,30	- 80.000
	$Fe(OH)_2$	+ 0,049	- 2.300	+ 1,27	- 58.500
	$Fe(OH)_3$	+ 0,07	+ 4.700	+ 1,15	- 80.000
Cd	$Cd(OH)_2$	- 0,013	+ 600	+ 1,1206	- 55.600
Co	$Co(OH)_2$	- 0,098	+ 4.500	+ 1,12	- 51.700
Ni	$Ni(OH)_2$	- 0,17	+ 7.800	+ 1,05	- 48.500
Pb	PbO	- 0,250	+ 11.500	+ 0,97	- 44.600
Cu	Cu_2O	- 0,413	+ 9.500	+ 0,80	- 18.600
	$CU(OH)_2$	- 0,604	+ 27.800	+ 0,615	- 28.300
	CuO	- 0,537	+ 24.800	+ 0,680	- 31.500
Hg	HgO	- 0,926	+ 42.600	+ 0,293	- 13.600
	Hg_2O	- 0,951	+ 21.970	+ 0,268	- 6.200
Ag	Ag_20	- 1,172	+ 27.000	+ 0,047	- 1.100

Tabela 1.6 - Espontaneidade das reações de corrosão (GENTIL, 2008).

b) os dados apresentados em "corrosão tipo oxigênio" são para as reações do tipo:

$M(s) + H_2O\ (1) + ½\ O_2\ (g, 0,21\ atm) \rightarrow M(OH)_2\ (s)$ ou

$M(s) + ½\ O_2\ (g, 0,21\ atm) \rightarrow MO\ (s)$

O valor de 0,21 atmosfera para a pressão do oxigênio deve-se ao fato de ser essa a pressão parcial do oxigênio no ar seco, estando o ar sob pressão total de 1 atmosfera. (GENTIL, 2008).

É evidente que se pode calcular o potencial do eletrodo conhecendo o valor da energia livre. Essa possibilidade é usada quando não se pode medir diretamente o potencial. (GENTIL, 2008).

Exemplo:

Qual o valor do potencial da reação

$Zn + 2H_2O\ (1) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + H_2\ (g)$

Como o Zn passa de Zn^0 para Zn^{2+} tem-se n = 2

$\Delta G^0 = -23.060 \times n \times E^0$

$E^0 = (\Delta G^0) / (-23.060 \times n)$

Consultando a tabela, verifica-se que para o zinco

$\Delta G^0 = -19.200$ cal/mol.

$E^0 = (-19.200) / (-23.060 \times 2) = O, 416$ V

Valor este que está próximo do constante da tab. 1.6

1.4.8 - Previsão de Reações de Oxirredução

A partir da tabela de potenciais de eletrodos podem ser feitas algumas generalizações qualitativas que são de grande interesse para se prever a possibilidade de uma reação redox processar-se espontaneamente, pode-se ter, de forma resumida, a tabela de potenciais de oxidação (Tabela 1.7), de grande utilidade na previsão de reações de oxirredução e de casos de corrosão galvânica. (GENTIL, 2008).

a) quanto mais elevada for a posição do metal na tabela 1.7, maior sua tendência a ser oxidado, isto é, a perder elétrons;

b) metais da parte superior da tabela são fortes agentes redutores e seus íons são estáveis, ao passo que os metais colocados abaixo do hidrogênio são menos ativos e mais estáveis, e seus íons são facilmente reduzidos ao estado elementar;

c) a forma reduzida de um eletrodo que ocupe posição mais elevada na tabela pode reduzir a forma oxidada de outro eletrodo que ocupe posição inferior na tabela;

d) a forma oxidada do eletrodo que ocupe posição inferior na tabela pode oxidar a forma reduzida do eletrodo que ocupe posição superior.

Deste modo, as reações que se seguem são espontâneas no sentido abaixo indicado:

$Fe + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni$

$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Fe + Zn^{2+}$

$Cu^{2+} + H^2 \rightarrow Cu + 2H^{+}$

e) quanto mais afastadas estiverem as formas oxidadas e formas reduzidas, maior a probabilidade de a reação entre elas se processar;

f) o potencial de um eletrodo, M, corresponde à diferença de potencial da pilha eletroquímica constituída por esse eletrodo, M, e o eletrodo padrão de hidrogênio, onde o eletrodo da esquerda é o eletrodo padrão de hidrogênio:

$Pt; H_2 \mid H^{+} \parallel Mn^{+} \mid M$

o que implica a seguinte equação da pilha eletroquímica:

$$n/2\ H_2 + M^{n+} \rightleftharpoons nH^{+} + M$$

De acordo com a posição de M na tabela em relação ao hidrogênio,

aplica-se o item c ou d para estabelecer o sentido da reação espontânea. (GENTIL, 2008).

Dessa forma, pode-se usar a tabela de potenciais de oxidação para prever a possibilidade de uma determinada reação processar-se espontaneamente. (GENTIL, 2008).

Exemplificando, com a reação

$$Fe + Zn^{2+} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Fe^{2-} + Zn$$

qual seria o sentido em que a reação se processaria espontaneamente?

Pelo que foi dito anteriormente, como o zinco ocupa posição superior à do ferro, o sentido da reação é o sentido (2). (GENTIL, 2008).

Pode-se relacionar a espontaneidade de uma reação com o sinal da diferença de potencial entre os eletrodos. Para encontrar essa relação procede-se da seguinte forma: admite-se inicialmente que a reação se processe num determinado sentido. (GENTIL, 2008).

Admitindo que a reação se processe no sentido (1), tem-se:

1.°) a equação parcial de oxidação do ferro e respectivo potencial de eletrodo com o sinal trocado (potencial de oxidação)

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \quad (+ 0{,}440V)$$

2.°) a equação parcial de redução do Zn^{2+} e respectivo potencial de eletrodo com o sinal existente na tabela (potencial de redução)

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn \quad (-0{,}763V)$$

3.°) a soma das duas equações parciais, para se ter a equação total

Metal	Reação do eletrodo				Potencial (volt)
Lítio	Li	→	Li^+	+ e	+ 3,05
Potássio	K	→	K^+	+ e	+ 2,93
Cálcio	Ca	→	Ca^{2+}	+ 2e	+ 2,87
Sódio	Na	→	Na^+	+ e	+ 2,71
Magnésio	Mg	→	Mg^{2+}	+ 2e	+ 2,37
Berílio	Be	→	Be^{2+}	+ 2e	+1,85
Urânio	U	→	U^{3+}	+ 3e	+1,80
Alumínio	Al	→	Al^{+3}	+ 3e	+ 1,66
Titânio	Ti	→	Ti^{3+}	+ 3e	+ 1,63
Zircônio	Zr	→	Zr^{4+}	+ 4e	+ 1,53
Manganês	Mn	→	Mn^{2+}	+ 2e	+ 1,18
Zinco	Zn	→	Zn^{2+}	+ 2e	+0,763
Cromo	Cr	→	Cr^{3+}	+ 3e	+ 0,74
Ferro	Fe	→	Fe^{2+}	+ 2e	+ 0,440
Cádmio	Cd	→	Cd^{2+}	+ 2e	+ 0,403
Cobalto	Co	→	Co^{2+}	+ 2e	+ 0,277
Níquel	Ni	→	Ni^{2+}	+ 2e	+ 0,250
Molibdênio	Mo	→	Mo^{3+}	+ 3e	+ 0,2
Estanho	Sn	→	Sn^{2+}	+ 2e	+ 0,136
Chumbo	Pb	→	Pb^{2+}	+ 2e	+ 0,126
Hidrogênio	H_2	→	$2H^+$	+ 2e	0,000
Cobre	Cu	→	Cu^{2+}	+ 2e	-0,337
Mercúrio	2Hg	→	Hg_2^{2+}	+ 2e	-0,789
Prata	Ag	→	Ag^+	+ e	-0,800
Platina	Pt	→	Pt^{2+}	+ 2e	-1,2
Ouro	Au	→	Au^{3+}	+ 3e	-1,50

Tabela 1.7 - Potenciais de oxidação (GENTIL, 2008).

$Fe + Zn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Zn$

Cujo potencial é igual à soma algébrica dos potenciais

0,440 + (- 0,763) = -0,323 V

Como o sentido de espontaneidade é o sentido (2), conclui-se que valores negativos da diferença de potencial indicam que a reação não é espontânea no sentido (1), admitido inicialmente. (GENTIL, 2008).

Procedendo-se da mesma forma para o sentido (2), tem-se

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (+0,763V)

$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ (-0,440V)

Somando-se

$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe$ (+0,323V)

Logo, como a reação é espontânea no sentido (2), conclui-se que valores positivos da diferença de potencial indicam que a reação é espontânea no sentido indicado, pois $\Delta G^0 < O$. (GENTIL, 2008).

Pode-se determinar o potencial padrão de uma reação redox ou da pilha resultante de um processo corrosivo usando-se a expressão já conhecida Epilha = $E_C - E_A$. (GENTIL, 2008).

Esse método se aplica à convenção da IUPAC (Potenciais de Redução). (GENTIL, 2008).

É evidente que o potencial do eletrodo não é o único critério a considerar na análise da eventualidade de um processo corrosivo. É preciso levar em conta, em qualquer caso, a curva de polarização associada ao eletrodo, pois esta pode dar informaçoes completas sobre a cinética dos processos que podem ocorrer num determinado sistema. (GENTIL, 2008).

1.5 - POLARIZAÇÃO

Utilizando-se um eletrodo de referência (ER), pode-se medir o potencial de cada metal, nas suas condições de equilíbrio e depois, durante o processo de

corrosão que se estabelece na pilha galvânica (ver Figura 1.5). (NUNES, 2007).

A experiência mostra que, com a passagem da corrente elétrica, tanto o potencial do zinco como o do ferro se modificam. Percebe-se que o escoamento dos elétrons que estavam acumulados no zinco tende a diminuir de quantidade, conseqüentemente o potencial do zinco fica menos negativo,

isto é, ele varia no sentido positivo. Analogamente, verifica-se que há um aumento da quantidade de elétrons no ferro, tornando o seu potencial mais negativo, isto é, ele varia no sentido negativo. (NUNES, 2007).

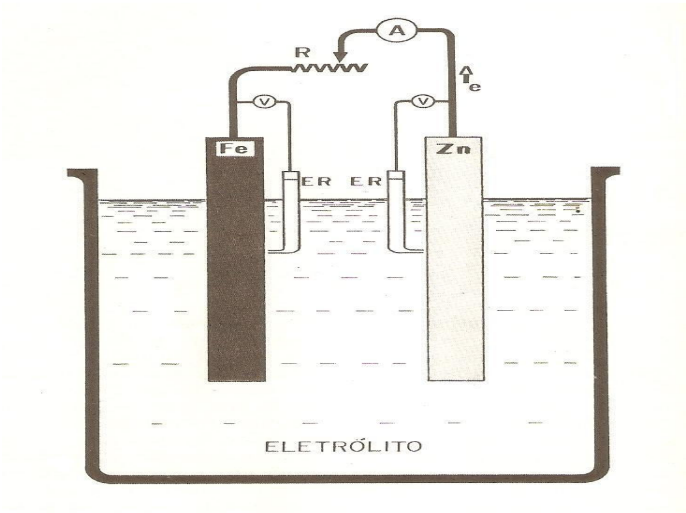


Figura 1.5 - Medição do potencial de ambos os metais com a pilha de corrosão em funcionamento (NUNES, 2007).

Assim denomina-se polarização a variação do potencial de um eletrodo causada pela passagem de uma corrente elétrica. A medida da polarização tem como origem o potencial de repouso do eletrodo em causa. Se a variação do potencial dá-se no sentido positivo, diz-se que a polarização é anódica e se esta variação for no sentido negativo, diz-se que a polarização é catódica. A experiência mostra portanto que a polarização está associada à intensidade e ao sentido da corrente elétrica que circula no sistema. (NUNES, 2007).

O estudo da polarização faz parte do domínio da cinética eletroquímica, pois estando o fenômeno associado à intensidade da corrente elétrica no sistema, está diretamente ligado à massa metálica corroída, portanto à velocidade da corrosão, por meio das leis de Faraday. (NUNES, 2007).

A polarização, na realidade, traduz uma relutância da natureza em oposição às causas que rompem o equilíbrio do sistema. Ela impõe uma

redução na intensidade da corrente que circula entre anodo e catodo, por meio do condutor metálico, diminuindo assim a intensidade da corrosão. (NUNES, 2007).

1.5.1 – Causas da Polarização

São três as causas que produzem a polarização (a, b, c).

a) Polarização por ativação

A polarização por ativação é causada pelo retardamento das reações ou de fases das reações na superfície de um eletrodo, como por exemplo, o retardamento na evolução de hidrogênio sobre uma superfície metálica. Então a velocidade desta reação é menor do que a velocidade com que os elétrons chegam à superfície, havendo, portanto um acúmulo de cargas negativas no eletrodo, e isto acarretam a mudança do seu potencial. Neste particular, a polarização é denominada sobrevoltagem ou sobretensão do hidrogênío, que também é ímportante no mecanismo da proteção catódica.

b) Polarização por concentração

Na polarização por concentração, as reações de eletrodo são retardadas por razões lígadas à concentração das espécies reagentes. É o caso das espécies a serem reduzidas, como os íons de hidrogênio, os quais são reduzidas na superfície catódica, em cuja vizinhança têm sua concentração diminuída. Os íons que se acham mais afastados, dentro da solução, levam um certo tempo para, por difusão no eletrólito, alcançarem a superfície do eletrodo.

Enquanto isso, no anodo, ocorre um acúmulo de íons positivos no eletrólito, retardando a entrada de novos íons e fazendo com que o potencial varie no sentido positivo.

c) Polarização ôhmica

A polarízação ôhmica é conseqüência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo, a qual diminui o fluxo de elétrons para a ínterface onde se dão as reações com o meio. Este fenômeno também é muito importante no mecanismo da proteção catódica.

1.5.2 - Ensaios de Polarização

A determinação experimental da curva de polarização de um certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos:

a) método galvanostático.

O método mais simples, e também o mais antigo, é o galvanostático ou intensiostátíco, que é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência (ver Figura 1.6).

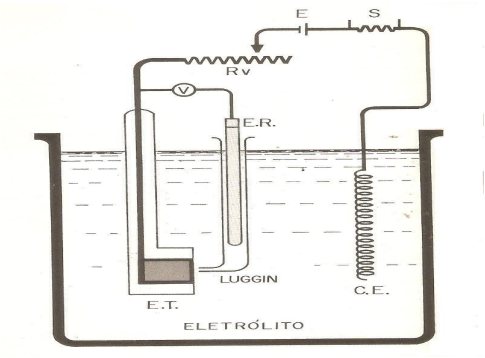


Figura 1.6 - Esquema do dispositivo para realização de ensaio de polarização intensiostática. (NUNES, 2007).

O aspecto das curvas de polarização anódica e catódica é apresentado na Figura 1.7. (NUNES, 2007).

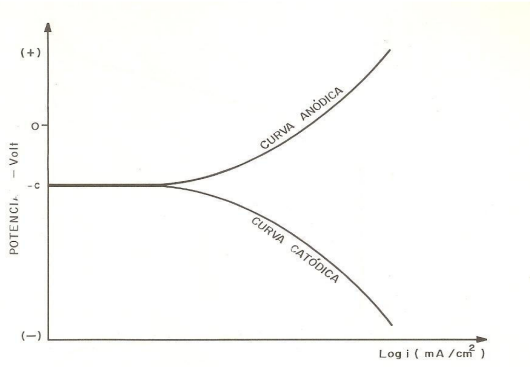


Figura 1.7 – Aspecto geral das curvas de polarização anódica e catódica. Potencial x ECS (eletrodo de calomelano saturado) (NUNES, 2007).

O outro método, de que se dispõe para a realização de ensaio de polarização, é o método potenciostático, o qual apresenta como variante o método potenciocinético. Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente, como no método galvanostático. A célula de polarização é semelhante à anterior, porém a aparelhagem requerida é diferente. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo é necessário um potenciostato, que é um aparelho bem mais complexo. Por meio do potenciostato variasse, no sentido anódico ou no catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência.

Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda uma certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostático (ver figura 1.8). (NUNES, 2007).

A curva de polarização catódica que se obtém por este método é que apresentam a transição ativo/passivo, tem aspecto completamente diferente semelhante à obtida pelo método intensiostático, porém a curva

anódica para metais, como se vê na Figura 1.9. (NUNES, 2007).

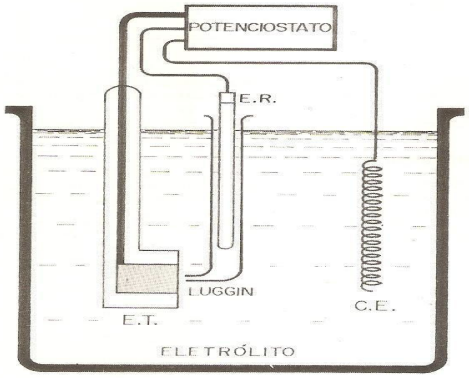


Figura 1.8 – Esquema do sistema para o ensaio potenciostático. (NUNES, 2007).

Os fenômenos de polarização assumem grande importância na cinética dos processos de corrosão eletroquímica e muito particularmente para a proteção catódica, a qual consiste essencialmente na polarização catódica da estrutura a proteger. (NUNES, 2007).

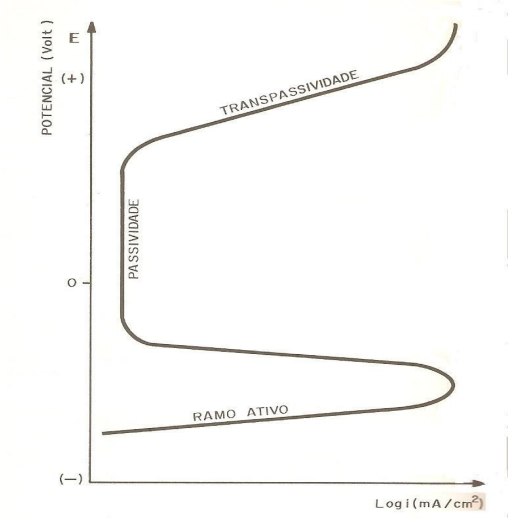


Figura 1.9 – Aspecto de curva de polarização anódica obtida pelo método potenciostático para um metal que apresenta transição ativo/passivo. (NUNES, 2007).

É também muito importante para a técnica da proteção anódica porque, neste caso, o que se faz é aplicar, à estrutura que se deseja proteger,

um potencial anódico, dentro do campo de passividade de sua curva anódica. (NUNES, 2007).

1.6 – O QUE SÃO PILHAS ELETROQUÍMICAS?

1.6.1 – Considerações gerais

Basicamente uma pilha eletroquímica apresenta os seguintes componentes:

a) **anodo**: eletrodo em que há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;b) **eletrólito**: condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo;

b) **catodo**: eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) provocam reações de redução;

c) **circuito metálico**: ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

Retirando-se um desses componentes elimina-se a pilha e, conseqüentemente, diminui a possibilidade de corrosão. Evidentemente, pode-se retirar o catodo, a ligação metálica ou o eletrólito. O anodo, sendo a própria estrutura metálica que se deseja proteger, não pode ser retirado, então aplica-se nele **revestimento** protetor e/ou **proteção catódica**.

Observação: *O sentido de corrente elétrica convencional, estabelecido quando não se tinha conhecimento aprofundado da estrutura atômica, admitia que as cargas positivas se deslocavam através dos*

> *condutores. Posteriormente, verificou-se que, na realidade, eram as cargas negativas, isto é, os elétrons que se deslocavam, daí a existência de sinais diferenciados para anodo e catodo.* (GENTIL, 2007).

Essa observação é importante para quando se disser em proteção catódica por corrente impressa ou forçada, para ligar a estrutura a ser protegida no pólo negativo, afirmar que se trata do sentido ***convencional*** de corrente elétrica e, portanto, no catodo, e não no sentido real que seria inverso e, portanto, no anodo, o que ocasionaria corrosão severa da estrutura. Considerando o sentido convencional, o catodo é o eletrodo negativo (-) e o anodo positivo (+); no sentido real os sinais são contrários, isto é, anodo (-) e catodo (+). (GENTIL, 2008).

A pilha é caracterizada por uma diferença de potencial entre seus eletrodos, em circuito aberto - é a sua força eletromotriz. Ela é, segundo a convenção de sinais usada pela IUPAC, igual a:

$$E_{pilha} = E_{catodo} – E_{anodo}$$

onde E_{catodo} e E_{anodo} são os potenciais de redução dos eletrodos.

Na representação da pilha usa-se colocar o anodo à esquerda e o catodo à direita, e a barra dupla no meio representa a ponte salina que faz com que se elimine, praticamente, o potencial de junção líquida, que é a diferença de potencial elétrico que existe na interface formada por duas soluções eletrolíticas distintas. Com o uso da ponte salina, o potencial de junção líquida é substituído por dois outros que atuam em sentidos opostos e com valores próximos de zero**.** (GENTIL, 2008).

Assim, a pilha formada pelos eletrodos de Fe I Fe2+ (I M) e Cu I Cu2+ (I M) tem a representação

$$Fe \mid Fe^{2+} (1\ M) \parallel Cu^{2+} (1\ M) \mid Cu$$

e sua força eletromotriz pode ser calculada do seguinte modo:

$$E = +0,337 - (-0,44) = +0,777\ V$$

1.6.2 –Tipos de pilhas

Considerando a reação química que ocorre e uma pilha como

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

a sua força eletromotriz, E, é dada pela equação de Nernst

$$E = E^0 - 0,0591/n\ [\ \log\ (a_C{}^c\ .\ a_D{}^d\ )/\ (a_A{}^a\ .\ a_B{}^b)]$$ ou

$$E = E^0 + 0,0591/n\ [\ \log\ (a_C{}^c\ .\ a_D{}^d\ )/\ (a_A{}^a\ .\ a_B{}^b)\ ]$$

onde a_A e a_B são as atividades das substâncias A e B, que estão no estado oxidado, e a_C e a_D são as atividades das substâncias C e D, que estão no estado reduzido. (GENTIL, 2008).

Pela equação de Nernst observa-se que aparece uma diferença de potencial entre dois eletrodos quando:

a) os eletrodos são constituídos de diferentes substâncias e possuem, portanto, diferentes potenciais;

b) os eletrodos são da mesma substância, mas as soluções contêm atividades diferentes;

c) os eletrodos são da mesma substância e as soluções contêm atividades iguais, mas os eletrodos estão submetidos a diferentes pressões parciais de substâncias gasosas;

d) os eletrodos estão a temperaturas diferentes: a diferença de temperatura altera o fator 0,0591, que só é válido para a temperatura de 298 K.

De acordo com essas observações, pode-se dizer que nos processos de corrosão devem ser destacados os principais tipos de pilhas

eletroquímicas nas quais se verifica que as reações em ação criam, espontaneamente, uma força eletromotriz:

• pilha de eletrodos metálicos diferentes (a)

• pilha de concentração (b e c)

• pilha de temperaturas diferentes (d).

No caso de processo não-espontâneo devem ser destacadas as pilhas eletrolíticas. (GENTIL, 2008).

1.6.2.1 – Pilhas de eletrodos metálicos diferentes

É o tipo de pilha de corrosão que ocorre quando dois metais ou ligas diferentes estão em contato e imersos num mesmo eletrólito, é a chamada pilha galvânica. Sabe-se que o metal mais ativo na tabela de potencial de eletrodo é que funciona como anodo da pilha, isto é, cede elétrons, sendo, portanto, corroído. (GENTIL, 2008).

É de fundamental importância no estudo da corrosão caracterizar a região anódica (anodo) e a região catódica (catodo), é interessante a apresentação de experiências que permitam, de maneira simples e bem definida, esta caracterização. Estas experiências comprovam, embora se esteja agora falando em potenciais irreversíveis, que a posição relativa dos eletrodos na tabela de potenciais (Tabela 1.1) se mantém, em alguns casos, possibilitando a previsão de processos corrosivos. (GENTIL, 2008).

A explicação das colorações observadas e da razão da adição ao meio corrosivo das substâncias fenolftaleína e ferricianeto de potássio se faz a seguir:

a) no anodo tem-se a corrosão do ferro de acordo com a reação:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

e como seria difícil esta observação em pouco tempo, adiciona-se $K_3Fe(CN)_6$, que é um reagente bem sensível para Fe^{2+} e com o qual forma o resíduo azul

de $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$;

Em um bécher de 250ml colocar 200ml de solução aquosa a 3% de cloreto de sódio, 1ml de solução aquosa alcoólica a 1% de fenolftaleína e 2ml de solução aquosa N (normal) de ferricianeto de potássio. Imergir 2 eletrodos metálicos, sendo um de zinco e outro de ferro, ligando-os por meio de um fio de cobre ou outro condutor. Observar, após alguns minutos, que em torno do eletrodo de ferro há o aparecimento de coloração róseo-avermelhada e em torno do eletrodo de zinco vai-se formando um resíduo esbranquiçado.

Experiência 1.1 (GENTIL, 2008).

b) no catodo, ocorre a reação:

$$H_2O + ½\, O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$$

e verifica-se que, conforme a reação vai-se processando, acentua-se o meio básico, isto é, formação de íons hidroxila, OH^-, que é identificado pela fenolftaleína, dando a característica coloração róseo-avermelhada. (GENTIL, 2008).

Confirma-se, portanto, nesta experiência, que o zinco é o anodo e o ferro, o catodo, ficando, portanto, protegido e não sofrendo corrosão. Estas observações podem ser confirmadas por consulta à tabela de potenciais de eletrodos padrão, que dá os seguintes valores para os eletrodos de zinco e de ferro, respectivamente:

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn\ (-0{,}763\ V)$$

$$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe\ (-0{,}44\ V)$$

Calculando-se o potencial da pilha, verifica-se que o processo é espontâneo

$$E_{pilha} = E_C - E_A = -0{,}44 - (-0{,}763) = +0{,}323\ V$$

Observa-se a maior tendência do zinco em ceder elétrons, podendo-

se, então, esquematizar a representação desta pilha como mostra a Figura 1.10.

• anódica: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

• catódica: $H_2O + 1/2\ O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$

A razão do aparecimento da coloração róseo-avermelhada em tomo do ferro se deve ao meio alcalino (OH^-) em presença de fenolftaleína, e o resíduo esbranquiçado, em torno do eletrodo de zinco, resulta do hidróxido de zinco, formado de acordo com a equação

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ ou do ferricianeto de zinco

$3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Zn_3\ [Fe(CN)_6]_2$

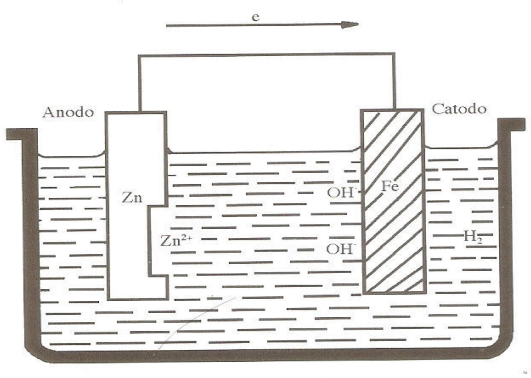


Figura 1.10 – Áreas anódica e catódica na pilha Zn-Fe (GENTIL, 2008).

Neste caso, não houve corrosão do ferro, pois em caso afirmativo haveria a oxidação do mesmo a Fe^{2+} que reagiria com o ferricianeto, adicionado ao eletrólito, dando o produto $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, azul

Com a experiência 1.1, pode-se comprovar a relatividade dos termos anodo e catodo: o ferro funciona como anodo (se corrói) quando acoplado ao eletrodo de cobre, mas permanece protegido acoplado ao eletrodo de zinco, porque este último é que funciona como anodo. (GENTIL, 2008).

Pode-se concluir da experiência que o metal que funciona como catodo fica protegido, isto é, não sofre corrosão. Esta conclusão explica o

mecanismo da proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânica, bem como a razão de serem usados magnésio, alumínio e zinco como anodos para a proteção do ferro: daí o grande uso desses anodos para ***proteção catódica com anodos de sacrifício*** em ***cascos de embarcações***, tanques de armazenamento de petróleo ou tanques de embarcações que apresentam lastro de água salgada, estacas de plataformas marítimas etc. (GENTIL, 2008).

A ligação entre materiais metálicos diferentes deve ser precedida de consulta à tabela de potenciais de eletrodos padrão (tabela 1.1) ou a tabela prática (tabela 1.4), a fim de se prever a possibilidade de caracterização do anodo e do catodo da pilha possivelmente resultante. (GENTIL, 2008).

Pode-se considerar como exemplos particulares de pilhas de eletrodos metálicos diferentes as chamadas pilhas ativa-passiva e de ação local. (GENTIL, 2008).

a) Pilha Ativa-passiva

Alguns metais e ligas tendem a tornar-se passivos devido à formação de uma película fina e aderente de óxido ou outro composto insolúvel nas suas superfícies. Entre esses metais e ligas têm-se: alumínio, chumbo, aço inoxidável, titânio, ferro e cromo. A passivação faz com que esses materiais funcionem como áreas catódicas. Entretanto, o íon cloreto e, em menor escala, o brometo e o iodeto destroem, em alguns casos, essa passivação ou, impedem sua formação. Os íons cloretos penetram, através de poros ou falhas, na rede cristalina da película passivadora ou dispersam, sob forma coloidal, a película, aumentando sua permeabilidade. Daí o ataque a aços inoxidáveis por meios corrosivos contendo cloretos. (GENTIL, 2008).

A destruição da passividade pelo íon cloreto não ocorre em toda a extensão da película, e sim em pontos, talvez determinados por pequenas variações na estrutura e na espessura da película. Formam-se, então, pequenos pontos de metal ativo (anodos) circundados por grandes áreas de metal passivado (catodos), dando lugar a uma diferença de potencial entre

essas áreas da ordem de 0,5 V. A pilha resultante é que se costuma chamar **pilha ativa· passiva**. (GENTIL, 2008).

A destruição da passividade também pode ocorrer por meio de riscos na camada de óxido, expondo superfície metálica ativa que funcionaria como anodo: caso de corrosão em tubos rosqueados, onde se observa ataque mais acentuado nas partes rosqueadas. (GENTIL, 2008).

b) Pilha de ação local

Observa-se experimentalmente que o zinco de alta pureza resiste mais à ação de ácido sulfúrico diluído que o zinco comercial. Aparentemente, o ataque é feito uniformemente sobre toda a superfície do zinco comercial, mas, se observado sob uma lente de aumento, verifica-se que o desprendimento do hidrogênio gasoso ocorre somente em determinados pontos da superfície do zinco. As impurezas (ferro, carbono, cobre) normalmente presentes no zinco funcionam como microcatodos, funcionando o zinco como anodo. (GENTIL, 2008).

Quando os anodos e os catodos estão em contato direto, em presença de um eletrólito, formam o que alguns autores chamam de **pilha de ação local**. Quando em um sistema existe a tendência a desenvolver-se esse tipo de processo, inúmeras pilhas de ação local podem ser observadas sobre a mesma superfície. (GENTIL, 2008).

1.6.2.2 - Pilhas de concentração

Existem casos em que se têm materiais metálicos de mesma natureza, mas que podem originar uma diferença de potencial, ocasionando processos de corrosão. Isto ocorre quando se tem um mesmo material metálico em contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito ou em contato com o mesmo eletrólito, porém em locais em que os teores de gases dissolvidos são diferentes. Tem-se no primeiro caso a **pilha de concentração iônica** e no segundo caso a **pilha de aeração diferencial**. (GENTIL, 2008).

a) Pilha de concentração iônica

Formada por material metálico de mesma natureza, em contato com suas soluções de diferentes concentrações. De acordo com a equação de equilíbrio, para um eletrodo metálico

$$M^{n+} + ne \underset{(1)}{\overset{(2)}{\rightleftharpoons}} M$$

Pode-se verificar que, diminuindo-se a concentração dos íons M^{n+}, o equilíbrio tende a deslocar-se no sentido (1), aumentando a tendência à perda de elétrons. Pelo mesmo raciocínio, verifica-se que o aumento da concentração diminuiria essa tendência. Pode-se fixar, então, a natureza elétrica dos eletrodos:

Anodo: aquele que estiver imerso na solução mais diluída.

catodo: aquele que estiver imerso na solução mais concentrada.

b) Pilha de aeração diferencial

É a pilha constituída de eletrodos de um só material metálico em contato com um mesmo eletrólito, mas apresentando regiões com diferentes teores de gases dissolvidos. Como ocorre com mais frequência em regiões diferentemente aeradas, é conhecida com o nome de pilha de aeração diferencial ou de oxigenação diferencial. A diferença de concentração do oxigênio origina uma diferença de potencial, funcionando o eletrodo mais aerado como catodo e o menos aerado como anodo. (GENTIL, 2008).

Como normalmente há uma tendência, quase natural, de alguns admitirem que o **eletrodo mais aerado** é que deveria ser o **anodo** e, portanto, corroído, é de toda necessidade determinar os potenciais desses eletrodos a fim de comprovar a localização das áreas anódicas e catódicas. (GENTIL, 2008).

Admitindo-se que as pressões parciais de oxigênio sejam diferentes

para os eletrodos, respectivamente, menos aerados e mais aerados, e supondo-se que o eletrodo menos aerado seja o anodo e o mais aerado o catodo, tem-se para a força eletromotriz da pilha

$$E_{pilha} = E_{catodo} – E_{anodo}$$

Em condições ideais, a equação de equilíbrio do eletrodo de oxigênio em soluções neutras ou alcalinas é

$$2H_2O + O_2 + 4e \rightleftharpoons 4O^-$$

e o seu potencial padrão de redução é $E^0 = +0,401$ V.

Os potenciais dos eletrodos podem ser obtidos desde que se considerem as atividades das fases gasosas como iguais às respectivas pressões parciais:

Eletrodo menos aerado (anodo)

$$E_{anodo} = 0,401 – (0,0591/4) \log a^4[OH^-] / pO_2^{(A)}$$

Eletrodo mais aerado (catodo)

$$E_{catodo} = 0,401 – (0,0591/4) \log a^4[OH^-] / pO_2^{(C)}$$

sendo $po_2^{(A)}$ e $po_2^{(C)}$ as pressões parciais do oxigênio no anodo e catodo, respectivamente. (GENTIL, 2008).

Para facilitar a representação gráfica

$$a_{[OH^-]} = a$$

Substituindo os valores, tem-se

$$E_{pilha} = 0,401 – 0,0591/4 \log a^4 / pO_2^{(C)} - 0,401 – 0,0591/4 \log a^4 / pO_2^{(A)}$$

$$E_{pilha} = 0,0591/4 \log [(pO_2^{(C)}) / (pO_2^{(A)})]$$

O valor E_{pilha} só será positivo se $pO_2^{(C)} > pO_2^{(A)}$, logo o anodo é o eletrodo menos aerado e o catodo é o eletrodo mais aerado. Admitindo que as

pressões parciais do oxigênio sejam 0,1 e 1 atm, as reações que se processam são:

Reação do anodo:

$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2(0{,}1\ atm) + 4e$

Reação do catodo:

$2H_2 + O_2\ (1\ atm) + 4e \rightarrow 4OH^-$

- Reação da pilha

$O_2\ (1\ atm) \rightarrow O_2(0{,}1\ atm)$

o que mostra que a pressão parcial do oxigênio no catodo, inicialmente igual a 1 atm, vai decrescendo e a pressão parcial do oxigênio no anodo, inicialmente a 0,1 atm, vai crescendo. Assim

$E_{pilha} = 0{,}0591/4 \log 1/0{,}1 = 0{,}0591/4 \log 10$

$E_{pilha} = +0{,}01477$

Nos casos práticos as pilhas de aeração diferencial não se formam com metais inertes, mas sim com metais ativos como ferro, zinco, alumínio, aços inoxidáveis etc. Nesses casos, a reação anódica no compartimento menos aerado é a oxidação do próprio metal. (GENTIL, 2008).

1.6.2.3 - Pilha de temperaturas diferentes

Pilha constituída de eletrodos de um mesmo material metálico, porém os eletrodos estão em diferentes temperaturas. É chamada também de pilha termogalvânica e é responsável pela corrosão termogalvânica. (GENTIL, 2008).

Esse tipo costuma ocorrer quando se tem o material metálico imerso em eletrólito que apresenta áreas diferentemente aquecidas. Já que a elevação de temperatura aumenta a velocidade das reações eletroquímicas, bem como a

velocidade de difusão, pode-se, então, admitir que a elevação de temperatura torna mais rápido o processo corrosivo. Entretanto, outros fatos devem ser considerados para explicar os casos nos quais a velocidade do processo corrosivo diminui com a elevação de temperatura. Um deles é o da influência da elevação de temperatura na eliminação de gases dissolvidos, como, por exemplo, oxigênio, diminuindo consequentemente o processo corrosivo. Outro fato a ser considerado é o da influência da elevação de temperatura sobre as películas protetoras formadas sobre os materiais metálicos. Se as propriedades como porosidade, volatilidade e plasticidade dessas películas variarem com a temperatura, pode-se atribuir a esse fato a variação da velocidade de corrosão. (GENTIL, 2008).

Alguns dados experimentais para algumas pilhas mostram que:

a) em solução de $CuSO_4$, o eletrodo de cobre em temperatura mais elevada é o catodo e o eletrodo de cobre em temperatura mais baixa é o anodo;

b) o chumbo em contato com seus sais age da maneira acima;

c) a prata tem polaridade inversa aos exemplos anteriores;

d) ferro imerso em soluções diluídas e aeradas de NaCl tem como anodo à parte mais aquecida, mas após algumas horas (dependendo da aeração e da agitação) a polaridade pode inverter-se.

1.6.2.4 – Pilha eletrolítica

Nos tipos de pilhas vistos anteriormente verificou-se que a diferença de potencial entre os eletrodos é devida somente aos potenciais diferentes desses eletrodos e é originária de processo espontâneo. Podem ocorrer, entretanto, casos em que a diferença de potencial é proveniente de uma fonte de energia externa, não sendo necessário que os eletrodos sejam diferentes em sua natureza química. (GENTIL, 2008).

Esquematizando, tem-se

$A + B \rightarrow A^{n+} B^{n-}$

$A \rightarrow A^{n+} + ne$

$B + ne \rightarrow B^{n-}$

- processo não-espontâneo: processo eletrolítico, isto é, decomposição de uma substância por corrente elétrica

$A^{n+} B^{n-} \xrightarrow[\text{Corrente elétrica}]{} A + B$

$A^{n+} + ne \rightarrow A$

$B^{n-} \rightarrow B + ne$

como exemplo, tem-se o cloreto de sódio, cuja formação por processo espontâneo é resultante da reação direta entre sódio e cloro

$Na + ½\ Cl_2 \rightarrow Na + Cl^-$

$Na \rightarrow Na^+ + 1e$ (oxidação)

$½\ Cl_2 + 1e \rightarrow Cl^-$ (redução)

e cuja decomposição por eletrólise é processo não-espontâneo, isto é, necessita de energia externa, sob forma de energia elétrica

$NaCl \xrightarrow[\text{Corrente elétrica}]{} Na + ½\ Cl_2$

$Na^+ + 1e \rightarrow Na$ (redução)

$Cl^- \rightarrow ½\ Cl_2 + 1e$ (oxidação)

A **pilha** ou **célula eletrolítica** que tem importância no estudo de corrosão é aquela em que um dos eletrodos funciona como anodo ativo, isto é, perdendo elétrons e, portanto, oxidando-se.

Supondo-se uma pilha eletrolítica com eletrodos de ferro imersos em um eletrólito, solução aquosa diluída de NaCl, têm-se as reações

anodo

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

catodo

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (meio não-aerado) ou

$H_2O + ½\ O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$ (meio aerado)

Em geral, a massa de metal oxidado ou corroído na área anódica pode ser calculada usando-se a relação quantitativa que existe entre a quantidade de corrente que passa através de um eletrólito e a massa do material que é oxidado ou reduzido nos eletrodos. Esta relação quantitativa é objeto da lei de Faraday e pode ser expressa por

$M = K\ I\ t$

onde

M = massa do metal que reage

K = equivalente eletroquímico

I = intensidade da corrente em ampère

t = tempo em segundos.

Assim, pode- se calcular a massa de um metal consumido anodicamente pela passagem de um ampère durante um ano. Seja, por exemplo, o ferro:

• número de faradays (F)

1 F = 96.500 coulombs/mol

1 coulomb = 1 A x s

1 A x 1 ano = 24 x 60 x 60 x 365 = 31.536.000 coulombs

31.536.000 / 96.500 = 326, 8 F

• massa de ferro consumida:

1F _____ 55,85 / 2 (equivalente eletroquímico)

326,8F _____ x

x = 9,125 kg

Procedendo ao mesmo tipo de cálculo para outros metais, constrói-se a Tabela 1.8.

Com base nas observações feitas nas experiências anteriores, pode-se concluir que:

• o metal que funciona como anodo em uma pilha eletrolítica é rapidamente oxidado, sofrendo um processo corrosivo bem mais acentuado e rápido do que o verificado em processo espontâneo;

Metal	Reação anódica	Equivalente eletroquímico	Massa (kg)
Fe	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	55,85 / 2	9,125
Cu	$Cu \rightarrow Cu^{+} + le$	63,57 / 1	20,77
	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	63,57 / 2	10,39
Pb	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	207,2 / 2	33,866
Zn	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	65,38 / 2	10,665
Al	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	26,98 / 3	2,9

Tabela 1.8 – Consumo anódico de metal (GENTIL, 2008).

• no caso de processo não-espontâneo pode-se variar o posicionamento dos eletrodos, pois o mesmo vai depender somente da aplicação de energia externa;

• o metal que funciona como catodo fica protegido, mas como neste caso esta proteção é dada pela energia externa aplicada e não pelo consumo do anodo, pode-se usar um anodo inerte somente para completar o circuito eletroquímico; daí se usar a grafite. ***Esta conclusão explica o mecanismo da proteção catódica por corrente impressa ou forçada*****, onde são usados anodos inertes ou quase inertes, como, por exemplo, grafite, ferro- silício,**

titânio platinizado, liga de antimônio-prata-chumbo e corrente elétrica contínua, para proteção de oleodutos, gasodutos, adutoras, ***cascos de embarcações*** etc.

1.7 – QUAIS SÃO AS PRINCIPAIS FORMAS DE CORROSÃO?

Os processos de corrosão são considerados reações quimicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. (GENTIL, 2008).

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície. (GENTIL, 2008).

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas de ataque, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. (GENTIL, 2008).

As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas de corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo:

1.7.1 – a morfologia

1.7.2 - causas ou mecanismos

1.7.3 - os fatores mecânicos

1.7.4 – o meio corrosivo

1.7.5 – a localização do ataque

1.7.1 – Morfologia

a) Corrosão Uniforme: Ataque corrosivo caracterizado por uma diminuição da espessura do material devido uma perda regular de metal da superfície corroída. (GENTIL, 2008).

b) Corrosão por placas: A corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações. (GENTIL, 2008).

c) Corrosão alveolar: A corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor do que o seu diâmetro.

d) Corrosão puntiforme ou por pite: Corrosão extremamente localizada caracterizada por aparecimento de pequenas depressões sobre a superfície metálica. A corrosão por pontos é observada sobre superfícies com pouca ou nenhuma corrosão generalizada.

Nota: Em publicações estrangeiras corrosão alveolar e de pite não são representadas.

e) Intergranular (ou intercristalina): Corrosão que ocorre quando a velocidade de corrosão das áreas de contorno de grãos (metalúrgicos) de uma liga excede àquela do interior do grão. Este fenômeno ocasiona a migração de elementos em direção aos contornos de grãos e o consequente empobrecimento da matriz metalúrgica.

f) Intragranular (ou transgranular ou transcristalina): A corrosão se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos dos materiais, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos.

g) Filiforme: Ocorre em superfícies pintadas com um delgado filme de tinta base orgânica, tipicamente 0.1mm de espessura, caracterizado pela aparência de finos filamentos em direções semi- aleatórias de uma ou mais

fontes.

h) Corrosão por esfoliação: Corrosão que se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas. (GENTIL, 2008).

i) Corrosão grafítica: Corrosão que se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta. (GENTIL, 2008).

j) Corrosão por dezincificação: Corrosão que ocorre em ligas de cobre zinco (latões), observando-se o aparecimento de regiões com coloração avermelhada constratando com a característica coloração dos latões. Admite-se que ocorre uma corrosão preferencial do zinco, restando o cobre com característica cor avermelhada. (GENTIL, 2008).

k) Empolamento pelo hidrogênio: O hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico difunde-se rapidamente, em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, H_2, exercendo pressão e originando a forma de bolhas, daí o nome de empolamento. (GENTIL, 2008).

l) Corrosão em torno do cordão de solda: Forma de corrosão que se observa em torno do cordão. Ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%, e a corrosão se processa intergranularmente. (GENTIL, 2008).

1.7.2 – Causas ou mecanismos

a) Por aeração diferencial: Tem-se aeração diferencial quando um material metálico está imerso em regiões diferentemente aeradas, constituindo tipo frequente de heterogeneidade que conduz à formação de uma pilha de

aeração diferencial.

É uma corrosão localizada e, portanto, produz ataque acentuado em determinadas regiões, ocorrendo a formação de pites ou alvéolos (ver itens 1.7.1).

Na junção de peças metálicas por rebites ou parafusos podem existir frestas e, como nessas frestas a aeração é pequena, resulta uma baixa concentração de oxigênio no eletrólito que se encontra em contato com o metal fora das frestas.

b) Eletrolítica ou Corrente de Fuga: Corrosão causada por fuga de corrente elétrica contínua devido a um aterramento elétrico mal executado.

Deterioração da superfície de um metal forçada a funcionar como anodo ativo de uma cuba ou pilha eletrolítica.

Um caso frequente de interferência e corrosão eletrolítica acontece quando se faz solda elétrica numa embarcação atracada num cais mantendo-se a máquina de solda em terra e levando apenas o positivo para a execução da solda. Ao se fazer o aterramento da máquina de solda em estruturas metálicas ao lado do cais, obriga-se a corrente a retornar da embarcação, passando pela água, para chegar ao negativo. Neste processo o casco da embarcação funciona como anodo ativo de cuba eletrolítica. Se o trabalho for demorado pode até perfurar o casco e naufragá-lo. Para evitar-se este grave problema, deve-se ou levar a máquina de solda para a embarcação ou então levar para lá o seu condutor negativo.

c) Galvânica: Corrosão que ocorre quando metais ou ligas com potenciais eletro-químicos diferentes são acoplados um ao outro. Ex. corrosão do parafuso de ferro na antena de TV que é fabricada de alumínio.

d) Associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante: ver item 1.7.3.

e) Corrosão em torno do cordão de solda: Forma de corrosão que

se observa em torno do cordão. Ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%, e a corrosão se processa intergranularmente.

1.7.3 – Os fatores mecânicos

a) Sob tensão: Na corrosão sob tensão, tem-se a deterioração de materiais devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas a meios corrosivos. Quando se observa a fratura dos materiais, ela é chamada de **corrosão sob tensão fraturante.**

b) Fadiga: É o resultado de ações combinadas de tensões cíclicas.

c) Erosão: Remoção do material superficial pela ação de vários impactos de partículas sólidas ou líquidas.

d) Cavitação: O fenômeno cavitação ocorre e, áreas com altas velocidades de fluxos e rápidas mudanças de pressões. Isto causa colapso de bolhas de gás ou vapor projetando forças poderosas na superfície metálica removendo a camada de passivação e desta forma potencializando a corrosão.

e) Corrosão por turbulência (ataque por impingimento): É a corrosão associada ao fluxo turbulento de um líquido. A turbulência ocorre quando um fluido está em movimento e passa de uma tubulação de grande diâmetro para outra de menor diâmetro.

f) Atrito: Se duas superfícies, em contato e sob carga, das quais pelo menos uma é metálica, foram submetidas a pequenos deslizamentos relativos, originados comumente por vibrações, observa-se frequentemente um tipo de corrosão por interface, denominado corrosão sob atrito, sob fricção ou ainda por fricção ou corrosão por atrito oscilante.

g) Fragilização por Metal Líquido: Degradação corrosiva de metais em presença de certos metais líquidos como mercúrio, zinco, chumbo e cádmio. Esta ação corrosiva pode provocar: dissolução química metal/metal (amalgamação), fragilização e quebra.

1.7.4 – Meios corrosivos

Os meios corrosivos em corrosão eletroquímica são responsáveis pelo aparecimento do eletrólito. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora constituída de água contendo sais, ácidos ou bases. Pincipais meios corrosivos e respectivos eletrólitos:

a) Atmosférica: O ar contém umidade, sais em suspensão, gases industriais, poeira, etc. O eletrólito constitui-se da água que condensa na superfície metálica, na presença de sais ou gases presentes no ambiente. Outros constituintes como poeira e poluentes diversos podem acelerar o processo corrosivo.

b) **Pelo solo**: Os solos contêm umidade, sais minerais e bactérias. Alguns solos apresentam também, características ácidas ou básicas. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos;

c) Biológica Geral: Corrosão microbiológica refere-se a corrosão e perda de metal causada por microorganismos. É caracterizada por pequenas colônias dispersas. Ex. corrosão da hélice de barcos quando microorganismos a ela se agregam liberando ou absorvendo oxigênio. Este fenômeno é particularmente observado em indústrias de conservas alimentícias;

d) Pelas águas naturais (rios, lagos e do subsolo): Estas águas podem conter sais minerais, eventualmente ácidas ou bases, resíduos industriais, bactérias, poluentes diversos e gases dissolvidos. O eletrólito constitui-se principalmente de água com sais dissolvidos. Os outros constituintes podem acelerar o processo corrosivo. Nas estruturas submersas em água doce as taxas de corrosão dependem da quantidade de sais, ácidos ou bases dissolvidos.

e) Pela água do mar: Estas águas contém uma quantidade apreciável de sais. Podemos observar uma análise média da água do mar em gramas por litro de água na tabela 1.9.

A água do mar em virtude da presença acentuada de sais é um

eletrólito por excelência. Outros constituintes como gases dissolvidos, podem acelerar os processos corrosivos.

A corrosão pela água nos processos corrosivos observados em estruturas em contato com meios aquosos; tais como: estacas de piers, tubulações submersas, embarcações, instalações de água de refrigeração, instalações de geração de vapor e instalações de tratamento e distribuição de água. As estruturas submersas em água salgada estão sempre sujeitas a grandes taxas de corrosão, que poderão ainda ser aumentadas pela presença de poluentes. Outros fatores influentes na corrosividade das águas são:

- **Velocidade e temperatura**: as taxas de corrosão, de modo geral, crescem com o aumento da velocidade da água e com o aumento da temperatura.

- **Presença de bactérias**: as bactérias de certas famílias, em determinadas condições, podem desencadear processos de corrosão ou acelerar os já iniciados.

- **Grau de aeração**: quanto maior o teor de oxigênio, maiores serão as taxas de corrosão.

Sais Fundidos: Corrosão de metais devido à ação de vapores de sais fundidos. Ex. Instalações de tratamento térmico de metais onde o aquecimento e feito através de sais fundidos.

Substância	G/l	substância	G/l	substância	G/l
Cloreto	18,9799	Sulfato	2,6486	bicarbonato	0,1397
Brometo	0,0646	Fluoreto	0,0013	Ácido bórico	0,0260
Sódio	10,5561	magnésio	1,2720	Cálcio	0,4001
Potássio	0,3800	Estrôncio	0,0133		

Tabela 1.9 - Constituintes em grama por litro de água do mar

1.7.5 – Localização do ataque

a) Por pite: Ver item 1.3.9.3

b) Uniforme: Ver item 1.3.1.1

c) Intergranular: Ver item 1.5.1.6

d) Transgranular: Ver item 1.5.1.6

1.8 – Conclusão

Este primeiro capítulo é composto de 2 (duas) subdivisões:

a) Custo da Corrosão, item 1.1 ;

b) Estudo da Corrosão, enfatizando a corrosão no aço ou ferro na água do mar, item 1.2 a 1.7

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE COMBATE A CORROSÃO

2.1 - MÉTODOS QUE MELHORAM A RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência a corrosão na maioria dos meios. Esta resistência pode ser melhorada, ampliada ou até mesmo obtida no seu mais elevado grau, utilizando técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovem a passivação ou a polarização do material. Dentre essas técnicas ou métodos, podem ser citados: os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e ainda o controle pelo projeto. NUNES, 2007).

2.1.1 - Revestimentos

Os revestimentos constituem-se em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico. Esta película pode dar ao material um comportamento mais nobre, como é o caso das películas metálicas mais catódicas que o metal de base, ou protegê-lo por ação galvânica, ou ainda, se constituem numa barreira entre o metal e o meio. NUNES, 2007).

Os revestimentos podem ser: metálicos, não metálicos inorgânicos ou orgânicos e a sua utilização pode ser no aumento da resistência à corrosão atmosférica, na imersão e na corrosão pelo solo. NUNES, 2007).

2.1.2 - Inibidores de corrosão

O aumento da resistência à corrosão pelo uso dos inibidores de corrosão constitui-se em uma técnica muito utilizada, especialmente quando o meio corrosivo é líquido.

Os inibidores são compostos químicos adicionados ao meio que promovem polarização anódica ou catódica, ou são formadores de película que aumentam a resistência de contato das áreas anódicas e catódicas. NUNES, 2007).

2.1.3 – Técnicas de Modificação do Meio Corrosivo

Além dos inibidores que agem através do meio corrosivo há outras técnicas importantes de modificação do meio, dentre elas vale destacar a desaeração e o controle do pH. NUNES, 2007).

A desaeração consiste na retirada de oxigênio do meio, sendo o oxigênio um agente despolarizante, com a sua retirada favorece-se a polarização catódica com a consequente diminuição da intensidade do processo corrosivo. NUNES, 2007).

O controle de pH visa favorecer a passivação dos metais, que se tornam passivos com o pH ligeiramente básico. NUNES, 2007).

Estes dois métodos de aumento da resistência a corrosão são muito utilizados em sistemas de água de refrigeração, água de caldeira, água de injeção em poços de petróleo, em fluidos diversos como os de perfuração de poços de petróleo e os de complementação.

2.1.4 - Proteção Catódica

Proteção catódica é um processo de controle contra a corrosão de metais (tubulações e estruturas). O princípio básico é tornar o elemento metálico a ser protegido - um aqueduto, por exemplo - em um cátodo de uma célula de corrosão, o que pressupõe a presença de um ânodo. Assim, o processo natural de perda de elétrons da estrutura para o meio, fenômeno que causa a corrosão, é compensado pela ligação da estrutura metálica a um ânodo de sacrifício, em geral, um eletrodo de cobre/sulfato. O direcionamento da corrente elétrica preserva a estrutura metálica, ocorrendo corrosão

controlada no ânodo.

É bom lembrar que a proteção catódica é um processo anticorrosivo ativo - em que é possível ajustar a eficiência às necessidades operacionais - que complementa a proteção proporcionada pelo revestimento externo/interno das tubulações. ***É o único processo capaz de eliminar a corrosão eletroquímica e eletrolítica, mesmo em estruturas não-revestidas***.

Os mecanismos de proteção catódica para estruturas metálicas são dois: galvânica (PCG) e por corrente impressa (PCCI). Para a PCG, é feita a instalação de um ânodo galvânico, e para a PCCI, a estrutura metálica é ligada a um retificador de corrente elétrica. No decorrer da vida da estrutura, como o revestimento externo perde eficiência por causa da interação com o eletrólito, torna-se necessário aumentar a intensidade da corrente de proteção produzida pelo retificador. Os períodos de revisão / manutenção da estrutura e do sistema de proteção são estimados em 20 anos para corrente impressa e cinco anos para proteção galvânica.

2.1.5 – Proteção anódica

É um método de controle de corrosão que consiste em se impor à superfície que se deseja proteger um potencial anódico, dentro do domínio de passividade do metal no meio em causa. A Figura 2.1 mostra, numa curva de anódica, a faixa aproximada de potenciais que se pode adotar para proteção anódica. O potencial adequado depende de cada sistema especifico.

A proteção anódica só pode ser empregada para sistemas que apresentem a transição ativo/passivo, tendo, no domínio de passividade, uma corrente extremamente baixa. Um exemplo típico é o sistema aço inoxidável austenítico / ácido sulfúrico. O seu emprego encontra maior interesse para eletrólitos de alta agressividade (eletrólitos fortes), como por exemplo um tanque metálico para armazenar ácidos.

A proteção anódica não só propicia a formação da película protetora,

mas principalmente mantém a estabilidade desta película. O emprego da proteção anódica é ainda muito restrito no Brasil, porém em outros países ela tem sido aplicada na industria química e petroquímica.

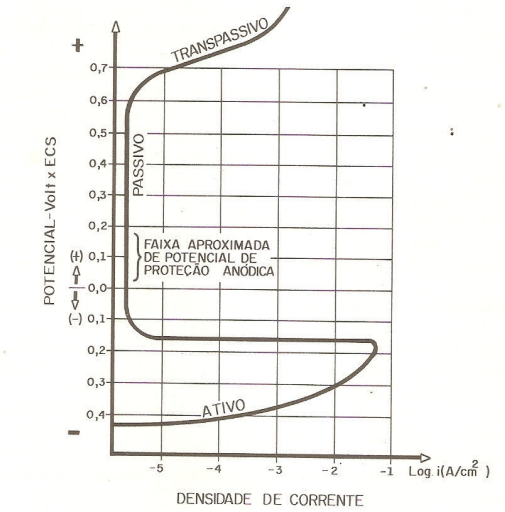


Figura 2.1 – Potencial de proteção anódica mostrado em curva de polarização anódica.

2.1.6 – Controle de corrosão na fase de projeto

O aumento da resistência à corrosão através de práticas de proteção anticorrosiva adotadas na fase de projeto é uma das mais importantes formas de

controle de corrosão. NUNES, 2007).

Este aumento de resistência pode ser obtido de duas formas, a primeira adotando práticas que minimizem os problemas de corrosão e a segunda utilizando as técnicas de proteção anticorrosiva. NUNES, 2007).

Consiste na utilização de práticas reconhecidas como eficazes na proteção anticorrosiva de equipamentos e instalações industriais,

especialmente na fase de projeto do equipamento ou instalação. NUNES, 2007).

Todas essas práticas visam de modo geral evitar o aparecimento de pilhas de corrosão, bem como assegurar um adequado controle da corrosão nos casos em que se torna absolutamente inevitável a sua existência. NUNES, 2007).

2.1.6.1 – Práticas de Projeto:

Consiste na utilização de práticas reconhecidas como eficazes na proteção anticorrosiva de equipamentos e instalações industriais, especialmente na fase de projeto do equipamento ou instalação. NUNES, 2007).

As práticas podem ser de dois tipos:

a) Práticas a serem evitadas

b) Práticas que devem ser previstas

a) Práticas a serem evitadas

• Evitar metais dissimilares: desta forma evita-se o aparecimento de ilhas galvânicas.

• Evitar frestas: desta forma evita-se aparecimento de pilhas de aeração diferencial e concentração diferencial. As frestas devem ser eliminadas por emassamento ou por passe de solda de vedação.

• Evitar grande relação entre área catódica e área anódica: quando existirem areas anódicas e catódicas, as áreas anódicas devem ser substancialmente maiores que as catódicas, a fim de assegurar um desgaste

menor e mais uniforme nas areas anódicas.

• Evitar cantos vivos: os cantos vivos são regiões onde os revestimentos e películas protetoras são mais facilmente danificáveis, sendo, portanto, boa prática evitá-los, arredondando-se os cantos internos e externos.

• Evitar mudanças bruscas de direção no transporte de fluidos contendo sólidos em suspensão: fluidos contendo sólidos em suspensão provocam erosão em regiões onde haja mudanças bruscas de direção. O desgaste do material pode ser ainda mais acelerado quando o processo erosivo é acompanhado de corrosão.

• Evitar o escoamento de fluidos contendo íons mais catódicos que materiais metálicos das tubulações e de equipamentos da instalação.

Observação:

Nas situações em que as frestas e cantos não possam ser evitadas, como flanges, parafusos e apoios de tubulações, devem ser previstas medidas adequadas de proteção.

b) Práticas que devem ser previstas

• Prever sobre-espessura de corrosão: os equipamentos devem ser projetados prevendo-se uma sobre-espessura de material a ser consumida durante a vida útil do equipamento em virtude dos processos corrosivos. A sobre-espessura de corrosão é importante quando o equiipamento ou instalação sofre um processo corrosivo uniforme e generalizado. Quando a corrosão se processa de forma localizada, a sobre-espessura perde totalmente o significado, não oferecendo qualquer garantia de funcionamento ao equipamento.

• Prever fácil acesso as áreas suscetíveis à corrosão para inspeção e manutenção: O equipamento ou instalação deve possuir acesso as regiões sujeitas à corrosao, a fim de que possa ser inspecionado periodicamente e realizados os trabalhos de manutenção necessários.

• Prever soldas bem acabadas: as soldas com falta de penetração e outros

defeitos superficiais poderão propiciar o acúmulo de fluidos, depósitos de sólidos, além de contribuirem para o aparecimento de concentração de tensões. Como se sabe, as soldas são regiões mais propensas à corrosão por dois aspectos principais: em primeiro lugar, o metal de adição possui quase sempre características diferentes do metal de base, e, em segundo lugar, as tensões introduzidas pela soldagem junto ao cordão de solda bem como as alterações na microestrutura do material tornam essa região mais propensa a corrosão.

• Prever drenagem de águas: ás águas pluviais, ou de qualquer outra origem, quando retidas em contato com a superfície metálica aceleram os processos corrosivos. A fim de evitar a presença de água deve-se prever declividade nas chaparias planas e perfís, posicionar corretamente os perfís a fim de não coletarem água, prever furos para escoamento da água etc.

2.1.6.2 - Métodos de proteção anticorrosiva na fase de projeto

A previsão de todos as métodos de proteção, adequados a cada equipmento e instalação, depende do conhecimento dos processos corrosivos e da aplicabilidade dos métodos.

De modo a facilitar a utilização destes métodos de proteção será abordado aqui “os Navios e embarcações e Plataformas Semi-submersiveis, bem como os mais importantes processos corrosivos e as correspondentes meios de proteção, conforme a seguir:

Os navios, embarcações e plataformas semi-submersíveis de perfuração e produção de petróleo de modo geral estão expostos aos seguintes processos corrosivos:

• Corrosão atmosférica na região do casco, acima da linha d'agua, no convés, nas superestrutura etc.

• Corrosão pela água do mar na parte submersa do casco, no sistema de refrigeração com água salgada, nos tanques de lastro, nos tanques de petróleo e derivados, no fundo e a um metro das laterais.

• Corrosão pelo vapor do produto no teto e parte superior das laterais dos tanques.

• Corrosão por produtos químicos nos tanques destinados ao transporte ou armazenamento daqueles produtos.

• Corrosão pela água doce no sistema de refrigerações dos motores.

Os métodos de controle de corrosão frequentemente utilizados são:

• Revestimento por pintura no casco, convés, superestrutura, partes internas de tanque de lastro e de produtos químicos, fundo e um metro das laterais, teto e um metro das laterais nos tanques de petróleo e de derivados etc.

• Aplicação de proteção catódica no casco, tanque de lastro, parte interna do fundo dos tanques e laterais em contato com a agua salgada, nas caixas de mar etc.

• Uso de inibidores e desaeração na água de refrigeração e geração de vapor.

• Seleção de materiais resistentes à corrosao para tubos de feixe de permutadores, hélice etc.

2.1.7 - Conclusão

Este capítulo II descreveu-se os métodos de combate a corrosão,

CAPÍTULO III

PROTEÇÃO CATÓDICA DE EMBARCAÇÕES

3.1 – Generalidades:

O presente capítulo descreve:

- os princípios básicos da proteção catódica nas superfícies dos cascos das embarcações;
- as orientações para a utilização dos tipos de proteção empregados (galvânica ou por corrente impressa);
- dados comparativos sobre os dois sistemas;
- considerações importantes sobre o desempenho dos esquemas de revestimento normalmente utilizados, em função das condições de operação do sistema de proteção catódica e vice-versa.

A corrosão destrói as partes metálicas da embarcação imersas em água salgada (água do mar). O sistema de proteção catódica é todo e qualquer meio criado com a finalidade de proteger metais ferrosos contra corrosão. A bordo de embarcações o Sistema de Proteção Catódica está voltado para as obras vivas, isto é, para a parte submersa da embarcação.

A finalidade do Sistema de Proteção Catódica é prover os meios flutuantes (embarcações), de um sistema capaz de evitar ou atenuar a corrosão causada devido a uma reação eletroquímica. Com a utilização da proteção catódica, consegue-se manter essas instalações metálicas livres de corrosão por tempo indeterminado.

A corrosão dos cascos das embarcações é a ***destruição eletroquímica do aço*** provocada pela ***reação com a água do mar (eletrólito).***. Essa ***destruição***, responsável por ***grandes prejuízos***, seja pela

necessidade da substituição de chapas de aço, ou pelo ***aumento da rugosidade das superfícies do casco***, com consequente aumento no consumo de combustível utilizado para o deslocamento da embarcação, é ocasionada sempre por um fluxo de elétrons que proporciona a transformação química do aço fazendo com que o mesmo retorne a sua forma primitiva, ou seja, ao minério de ferro (óxido de ferro hidratado). (IEC, 1981).

Todo material ferroso é composto por várias substâncias, devido às impurezas. Quando uma chapa de metal ferroso, como o aço, é imerso em água salgada (eletrólito), criam-se na superfície do metal muitas pequenas áreas catódicas e, consequentemente, muitas pequena áreas anódicas. O aparecimento de áreas catódicas e áreas anódicas em uma superfície metálica constitui a Pilha de Corrosão. Este ***processo*** é análogo ao princípio de funcionamento da ***pilha primária*** que é baseado, também no processo de reação eletroquímica.

O aparecimento dessas áreas catódicas e anódicas deve-se às impurezas do metal. Para que a corrosão eletroquímica se processe é necessária à presença de dois elementos, a saber: um catodo e um anodo.

- Anodo: é o eletrodo negativo. É todo e qualquer ponto por onde a corrente de elétrons deixa a superfície do metal para o meio eletrolítico.

- Catodo: é o eletrodo positivo. É todo e qualquer ponto onde a corrente de elétrons retorna para o metal, vindo do eletrólito. Logo, ***a direção da corrente de corrosão é no sentido do anodo para o catodo***. A migração de ÍONS metálicos, seguindo o curso da corrente provoca a destruição do eletrodo menos nobre que é o anodo.

Nota: no processo de corrosão eletroquímica o ANODO é o elemento que sempre é destruído. A área anódica é destruída.

3.1.1 - Reações anódicas:

Nas áreas anódicas chegam os ÍONS negativos (ânion) que se combinam com os ÍONS positivos (cátions), vindo a formar o hidróxido ferroso [$Fe(OH)_2$] e o hidróxido de ferro [$Fe(OH)_3$] conhecido como ferrugem.

3.1.2 - Reações catódicas:

Nas áreas catódicas os elétrons se combinam com o oxigênio para dar origem aos IONS negativos de hidróxido (-OH), substância alcalina que se transforma em uma incrustação branca conhecida como **GIZ CATÓDICO**. Esta substância quando em pequena quantidade é benéfica, auxiliando na proteção do casco da embarcação, quando em grande quantidade é prejudicial provocando a destruição da película protetora (pintura do casco).

3.1.3 - Corrente de corrosão:

É a corrente que circula do ***anodo para o catodo***, ou das áreas anódicas para as áreas catódicas, servindo-se do meio condutor e corroendo o anodo. A corrente surge em função da reação eletroquímica que se processa na pilha de corrosão, imersa na água do mar (ver figura 3.1).

$$I_1Ra + I_1\,Rc - Ec + Ea = 0$$

$$I_1(Ra+Rc) - Ec + Ea = 0$$

$$I_1(Ra+Rc) = Ec-Ea$$

$$I_1=(Ec-Ea) / (Ra+Rc)$$

Onde:

I_1 = corrente de corrosão

Ra = resistência entre o anodo e o eletrólito

Rc = resistência entre o catodo e o eletrólito

Ec = Potencial do catodo

Ea = Potencial do anodo

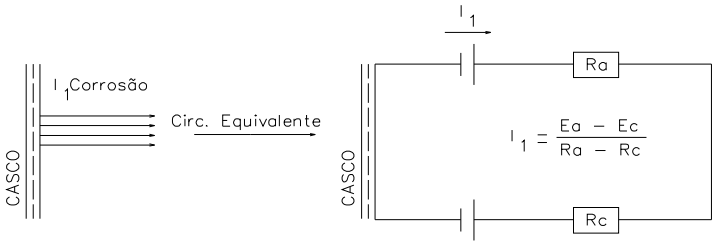


Figura - 3.1 – Corrente de Corrosão (I_1)

3.1.4 - Corrente de proteção catódica:

Os sistemas de proteção catódica criam uma corrente igual ou ligeiramente maior que a corrente de corrosão, porém de sentido contrário. A corrente de proteção é a corrente que circula dos anodos de proteção catódica para o elemento a ser protegido. A corrente de proteção tem valor igual ou ligeiramente maior que a corrente de corrosão (ver figura 3.2).

Malha “A”

$Ea + I_1 Ra + I_1 Rc + I_2 Rc – Ec = 0$

$Ea + I_1 (Ra + Rc) + I_2 Rc – Ec = 0$

$I_1 (Ra + Rc) = Ec – Ea - I_2 Rc = 0$

Obs.: Para anular a “I” de corrosão $I_1=0$

$0 = Ec – Ea - I_2 Rc$

I_2 Rc= Ec – Ea

$I_2 =$ (Ec – Ea) / Rc

Malha “B”

I_1 Rc + I_2 Rc – Ec + E_2 =0

Rc(I_1 + I_2) – Ec + E_2 =0

I_1 + I_2 = (Ec - E_2) / Rc

I_2 = (Ec - E_2) / Rc

Onde:

I_1 = corrente de corrosão

I_2 = corrente de proteção catódica

Ra = resistência entre o anodo e o eletrólito

Rc = resistência entre o catodo e o eletrólito

Ec = Potencial do catodo

Ea = Potencial do anodo

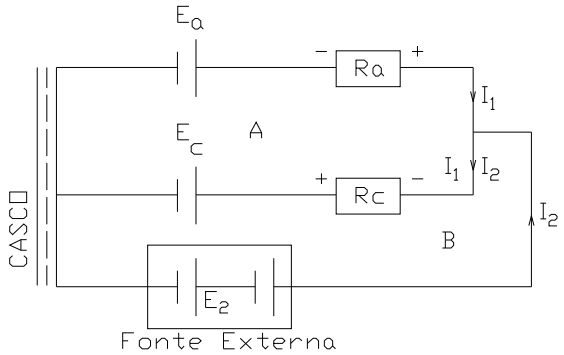


Figura 3.2 – Corrente de Proteção catódica (I_2)

Pela equação verificamos que quando existe a diferença de

potencial “Ec-Ea” sobre a superfície de uma estrutura submersa e, quando a resistência “R” possui um valor finito, a corrente de corrosão “I” flui, com o aparecimento do processo corrosivo, na área anódica. Proteger catodicamente a estrutura significa evitar que a corrente continue fluindo, fazendo com que a diferença de potencial entre as áreas anódica e catódica seja nula. (IEC, 1981).

Outra maneira de anular-se a corrente de corrosão, consiste em aumentar infinitamente o valor da resistência “R”, o que pode ser conseguido mediante aplicação de um revestimento “perfeito” sobre a superfície da estrutura, solução não utilizada na prática, uma vez que tal revestimento é econômicamente inviável. Para a proteção da estrutura com a máxima economia são usados então, com muita frequência, os esquemas mistos de proteção anticorrosiva, utilizando de um revestimento de custo vantajoso, com boas quantidades isolantes, completado com a instalação de um sistema de proteção catódica, de custo bastante baixo, já que a corrente de proteção a ser aplicada, agora, pode ser de intensidade muito inferior. (IEC, 1981).

3.1.5 - Métodos de Proteção Catódica:

Uma vez que a corrosão é, principalmente, causada pela existência de uma corrente elétrica, os métodos de proteção são direcionados no sentido de evitar ou reduzir o estabelecimento dessas correntes (correntes de corrosão). Os métodos de proteção são:

a) por meio de anodos de sacrifício.

b) por meio de corrente impressa.

Para a eliminação da corrosão, nessas circunstâncias, utilizam-se revestimentos protetores nas superfícies metálicas, completamentados por um sistema de proteção catódica que consiste, em última análise, em modificar o potencial do casco em relação à água, para um valor de imunização abaixo do qual a corrosão cessa, totalmente, resolvendo o problema. (IEC, 1981).

O casco fica completamente protegido quando polarizado com um

potencial de -0,80V ou mais eletronegativo, medido em relação a um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), ou com um potencial equivalente medido em relação a outro eletrodo de referência, sempre posicionado próximo ao ponto (ou região) onde se deseja medir as condições de proteção. (IEC, 1981).

Nas aplicações práticas, para o casco de embarcações, os eletrodos de referência normalmente utilizados são os de Ag/AgCl e os de zinco (segundo a especificação MIL-A-18001H). Na Tabela 3.1 estão mostrados os potenciais mínimos de proteção segundo três diferentes tipos de eletrodos. (IEC, 1981).

Com relação a Tabela 3.1, as seguintes observações são importantes:

- O eletrodo de $Cu/CuSO_4$ é utilizado com maior frequência para estruturas enterradas.
- Os outros dois eletrodos são largamente utilizados para as medições dos potenciais dos cascos de embarcações.
- Mudanças na salinidade (e, portanto, na resistividade elétrica) da água do mar alteram os valores mínimos de proteção mostrados.

Eletrodo de Referência	**Eletrólito**	**Potencial de Proteção em Água do Mar com Resistividade Elétrica de 20 ohm.cm a 20° C.**
Ag/AgCl	Água do Mar	-0,80V
$Cu/CuSO_4$	Solução saturada de CuSO4	-0,85V
Zinco (MIL-A-18001H)	Água do Mar	+0,24V

Tabela 3.1 - Potenciais de proteção para cascos de aço, medidos em relação a diferentes tipos de eletrodos de referência. (IEC, 1981).

A Figura 3.3 compara os diferentes potenciais fornecidos pelos

eletrodos utilizados na prática e fornece uma idéia das zonas de corrosão, de proteção catódica e de super-proteção, sendo essa última prejudicial ao revestimento do casco do navio, conforme será visto mais adiante. (IEC, 1981).

A mudança do potencial do casco da embarcação, por intermédio de um sistema de proteção catódica, é conseguida através da injeção de corrente contínua em toda a superfície de aço abaixo da linha d'agua. Essa corrente é normalmente fornecida ao casco com o auxílio de uma das duas fontes largamente utilizadas: anodos galvânicos (placas de zinco ou alumínio, que possuem potencial mais negativo que o aço, fixadas e distribuídas ao longo do do casco) ou corrente impressa (retificador de corrente que, sendo uma fonte de força eletromotriz externa, distribui a corrente na superficie a ser protegida, com o auxílio de anodos inertes, normalmente de chumbo-antimônio-prata ou de titânio com revestimento de platina). (IEC, 1981).

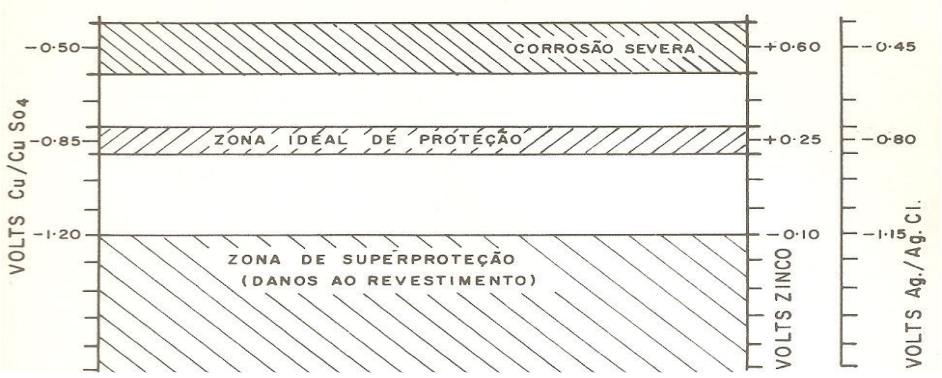


Figura 3.3 - Zonas de corrosão, de proteção e de superproteção do aço na água do mar. (IEC, 1981).

3.1.6 - Considerações sobre o dimensionamento de sistemas de proteção catódica.

Um projeto de proteção catódica, para ser bem executado, deve ser baseado num cuidadoso levantamento de dados. Podemos dividir a coleta destas informações em dois tipos:

a) Levantamentos de Dados da Estrutura.

b) Levantamentos de Campo.

a) Levantamento de dados da estrutura

O levantamento da estrutura consiste, basicamento na reunião de informações que podemos obter sobre os seguintes pontos:

- Área a ser efetivamente protegida.

- Material da estrutura.

- Material de revestimento utilizado.

- Ligações com outras estruturas.

É de fundamental importância um mapeamento da região onde será instalada a estrutura a proteger, com as seguintes informações:

- Localização da estrutura.

- Localização de estruturas estranhas ao sistema a proteger.

- Outros sistemas de Proteção Catódica.

b) Levantamento de campo

Para a realização dos levantamentos de campo, apresentam-se duas situações distintas:

b.1) Estrutura em projeto - Se a estrutura ainda está em projeto. São normalmente feitos os seguintes levantamentos:

- Resistividade elétrica: através da resistividade elétrica do eletrólito têm-se uma indicação de sua corrosividade, podendo-se relacioná-la com a densidade de corrente a ser utilizada em projeto. A resistividade média do eletrólito é ainda fator decisivo na escolha do sistema de proteção a ser

utilizado.

- Pesquisa de locais para instalação de leitos de anodos e/ou retificadores.

b.2) Estrutura existente - Se a estrutura ja está construída, além dos levantamentos citados em b.1) é usual procurar-se obter, também, os seguintes dados:

- Levantamento de potenciais: este levantamento contribui para a determinação de macropilhas de corrosão.

- Teste de eficiência de revestimento e determinação da corrente necessária a proteção: através destes testes pode-se, por meio de uma instalação provisória, aquilatar a eficiência do revestimento protetor e a necessidade real de corrente para proteção da estrutura.

Além destes podem ser feitos também, eventualmente, os seguintes levantamentos:

- Determinação do pH da água.

- Pesquisa de corrosão por bactérias.

- Teste do isolamento da estrutura a proteger, de outras estruturas.

3.1.6.1 .Seleção do tipo de proteção

A escolha do tipo de proteção catódica depende essencialmente de uma análise técnico-econômica. Nesta definição devem ser analisadas as vantagens e desvantagens de cada sistema, o custo, e a viabilidade técnica de se empregar um sistema galvânico ou outro por corrente impressa.

3.1.6.2 - Cálculo da corrente de proteção

A corrente necessária a proteção de determinada estrutura independe do tipo de sistema que se utiliza, seja galvânico ou por corrente

impressa.

Pode-se calcular esta corrente em função das seguintes informações:

- Área da estrutura a ser protegida (A): esta área é obtida a partir da forma geométrica da estrutura, devendo ser considerada somente a área que estiver em contato com o eletrólito, sendo expressa em m^2.

- Densidade de corrente (Dc): as densidades de corrente utilizadas são obtidas em função da resistividade elétrica do eletrólito e referem-se à estrutura sem revestimento, sendo expressas em mA / m^2 .

Pode-se relacionar a resistividade do eletrólito com a densidade de corrente através da seguinte fórmula:

$Dc = 13{,}35 \log (10^{5{,}523} / \varphi)$

Dc = mA/m2

φ = ohm.cm.

A determinação da densidade de corrente poderá também ser efetuada através do gráfico 3.1.

- Eficiência do Revestimento (E): naturalmente, uma estrutura revestida necessitará, para sua proteção, de uma quantidade de corrente menor do que seria necessária se a estrutura estivesse sem revestimento.

A tabela 3.2 indica alguns valores de eficiência de revestimento utilizados em projetos de proteção catódica de Embarcações:

Qualidade do Revestimento	**Eficiência**	
	Inicial	**Final**
Excelente	95%	90%
Bom	90%	80%
Regular	80%	50%
Ruim	50%	0%

Tabela 3. 2 - Eficiência de revestimento utilizado em proteção catódica

A eficiência do revestimento pode também ser determinada no campo, através de testes específicos.

É na estimativa da eficiência do revestimento que se estabelece o maior ou menor coeficiente de segurança que se adotará no dimensionamento de um sistema de proteção catódica.

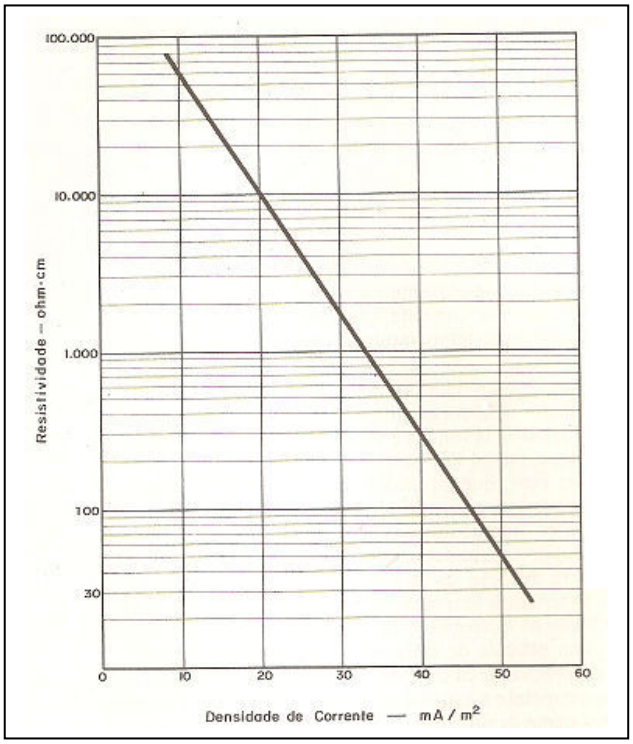


Gráfico 3.1 – Variação da densidade de corrente de proteção com a resistividade do eletrólito

Neste particular, a experiência do projetista é fator fundamental para um perfeito dimensionamento da corrente de proteção.

- Fator de correção da velocidade (F): é um coeficiente adotado quando existe movimento relativo entre estrutura e eletrólito. Este coeficiente pode ser obtido através do Gráfico 3.2.

A corrente total necessária a proteção é, então, dada pela fórmula:

$I = A.Dc. F (1-E)$

Onde:

I = corrente elétrica em mA

A = área a ser protegida em m^2

Dc = densidade de corrente elétrica em mA/m^2

F = fator de correção da velocidade

E = eficiência do revestimento

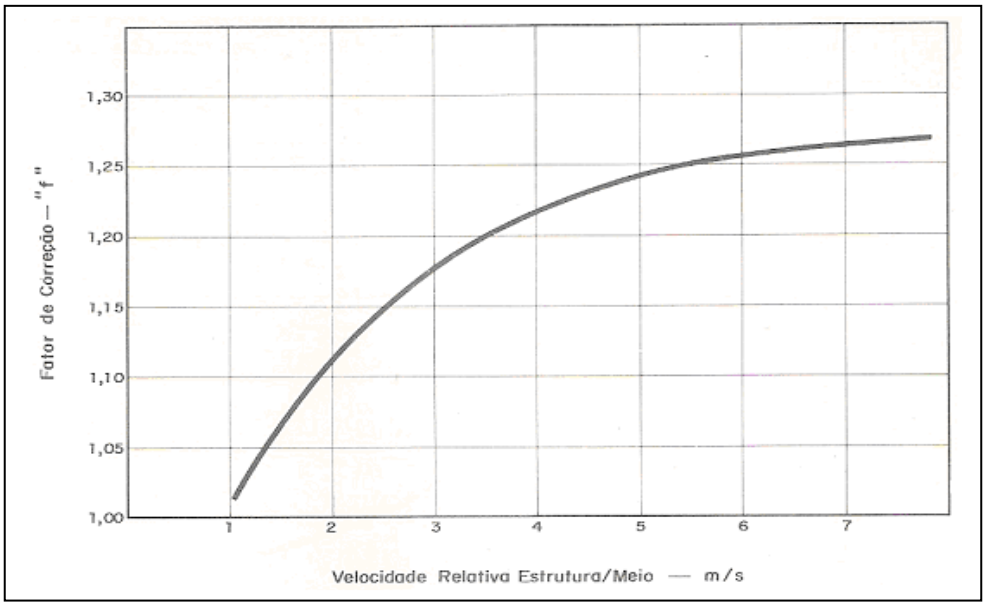


Gráfico 3.2 – fator de correção da corrente em função do eletrólito.

3.1.7 - Instrumentos

Instrumentos adequados para medições de campo e o sistema em plenas condições de funcionamento, são fundamentais para o êxito no combate a corrosão em estruturas metálicas (DUTRA, 1987). Os instrumentos mais indicados e utilizados nas tarefas são:

a) ***Dispositivo de Medições de Resistividade Elétrica de Solos:*** **Vibrogound**, Geohm, Nilsson: Utilizam o método verner ou dos 4 pinos. Servem para medições em profundidades diferentes entre: 1,5m, 3m, 4,5m e 6m do nível do solo e fornecem leituras com boa precisão, excelentes para trabalhos de proteção catódica.

b) **Megger**: Utiliza os mesmos princípios do método anterior, porém contém um gerador próprio acionado por manivela ou circuito eletrônico e

mede resistividades elétricas, mas é mais utilizado em medições de resistências de aterramento, em leitos de anodos e malhas de aterramento elétrico.

c) ***Dispositivo para Medições de Resistividades Elétricas de Eletrólitos Líquidos****:* Utiliza-se uma caixa padrão, construída de material isolante com duas faces opostas metálicas onde são conectados os terminais de um ohmímetro. A resistência elétrica pode ser convertida facilmente em resistividade elétrica pela razão entre a área de uma das placas metálicas e a separação existente entre elas.

d) ***Voltímetros****:* São os instrumentos mais utilizados nas aplicações de proteção catódica para as medições. Devem ser previamente selecionados para não comprometerem nas medições com erros grosseiros, ter alta resistência interna, ser robustos e de boa precisão. O valor mínimo exigido para resistência interna é de 50.000 ohm/V. São utilizados: *potenciométricos* para medições de resistividade elétrica muito alta; e *registradores* para o estudo de sistemas influenciados por correntes de fuga descarregando as informações de tensões no computador.

e) ***Amperímetros****:* Usados para medições da corrente elétrica: de um retificador, cama de anodos galvânicos, dispositivos de drenagem, etc.

f) ***Volt-ohm-miliamperímetros****:* São instrumentos muito utilizados para manutenção de retificadores. Combinam em um só instrumento, determinação de valores de potenciais, pequenas correntes e resistências elétricas.

g) ***Eletrodos de Referência****:* Também chamados de meia-células ou semi-células. Em conjunto com os voltímetros, são os acessórios mais importantes para trabalhos de proteção catódica. Permitem o fechamento do circuito estrutura/voltímetro/ eletrólito/estrutura necessário para a realização das leituras.

A quantidade de corrente necessária para a proteção catódica

eficiente das estruturas de aço (superfícies do casco) das embarcaçõesdepende de vários fatores, sendo os mais importantes: as áreas a proteger, a resistividade elétrica da água (influenciada pela salinidade e temperatura), a velocidade desenvolvida pelo navio (somente para a proteção do casco), a quantidade de oxigênio dissolvido na água e as condições e qualidade do revestimento empregado.

3.1.8 - Aplicações dos Sistemas de Proteção Catódica no Brasil

Para ilustrar a importância da proteção catódica na operação segura das instalações metálicas enterradas e submersas, são citadas suas principais aplicações no Brasil.

oleodutos - Todos os oleodutos existentes em operação no Brasil são protegidos catodicamente, a maioria deles com sistema por corrente impressa.

gasodutos - Assim como os oleodutos, também todos os gasodutos existentes no Brasil possuem sistema de proteção catódica, incluindo as redes de distribuição de gás domiciliar e industrial do Rio de Janeiro e de São Paulo. O sistema por corrente Impressa também é o mais utilizado nesses gasodutos.

minerodutos - O Brasil possui atualmente dois minerodutos importantes, um destinado ao transporte de minério de ferro e o outro para transportar rocha fosfatica. Todos os dois são protegidos catodicamente, com o auxílio do sistema por corrente impressa. .

adutoras - A grande maioria das adutoras de aço das Companhias de Saneamento de todo o Brasil está também protegida catodicamente com sistema por corrente impressa. Como principais exemplos pode-se citar os sistemas de água das cidades de São Paulo Rio de Janeiro, Vitória, Salvador, Recife, Fortaleza e outras.

emissários submarinos - Os emissários submarinos de esgotos das cidades de Santos (SP) e Fortaleza (CE), construídos em aço, estão também

protegidos com sistema de proteção catódica por corrente impressa.

plataformas de petróleo - Todas as plataformas de prospecção e produção de petróleo no mar, atualmente em operação no Brasil, são protegidas catodicamente. Para essas instalações os sistemas galvânicos, com anodos de alumínio são os mais utilizados.

tanques de armazenamento - A maioria dos parques de tanques de armazenamento de petróleo, álcool e derivados de petróleo existentes no Brasil estão protegidos com sistemas de proteção catódica por corrente impressa. A proteção catódica, nesses casos, destina-se a combater a corrosão nas superfícies externas, em contato com o solo ou base de concreto, das chapas dos fundos dos tanques. Os tanques que operam com lastro de água salgada possuem também proteção interna çom anodos galvânicos.

embarcações - As embarcações construídos em aço em operação no Brasil estão protegidos com sistema galvânico ou por corrente impressa, dependendo das características de cada um.

3.2 – ANÁLISE DE PROTEÇÃO CATÓDICA GALVÂNICA

Consiste em empregar intencionalmente um metal de maior potencial elétrico que o metal que se deseja proteger. No caso das embarcações, utilizam-se blocos de metais presos ao casco (anodos de ligas de zinco, alumínio ou magnésio).

Ao invés do casco da embarcação sofrer corrosão os anodos é que são consumidos. Como o zinco tem potencial elétrico maior que o de ferro, a corrente de elétrons circulará sempre do zinco para o ferro.

A estrutura a ser protegida é ligada a diversos eletrodos com potencial de oxidação maior do que o metal que constitui a estrutura. Estes eletrodos são chamados “Eletrodos de sacrifício”, já que são eles quem irão sofrer os efeitos da corrosão (para o caso de estruturas de ferro, emprega-se eletrodos de zinco). Desnecessário dizer que têm que ser trocados de tempos

em tempos. Este é um dos principais métodos de proteção de uma embarcação. Os engenheiros calculam quantos e de que tamanho devem ser estes eletrodos, bem como a distância de espaçamento entre eles.

Os anodos galvânicos são muito utilizados para a proteção dos cascos de embarcações pequenas e médias.

A tabela 3.3 apresenta uma comparação entre as diferentes ligas de anodos galvânicos normalmente utilizadas para aplicações na água do mar.

Liga	**Características**	**Potencial em Circuito Aberto (Ag/AgCl) (Aprox.)**	**Capacidade de Corrente Amp.hr/kg (Aprox.)**
Zinco especificação Americana MIL-A-18001H	99,99% de zinco 0,005% max. de Fe 0,006% max. de Pb 0,005% max. de Cu	-1,05 V	740
Alumínio	4,4% de Zn 0,1% de Sn com tratamento térmico.	-1,07 V	2.420
Alumínio	0,04% de Hg	-1,05 V	2.830
Magnésio Grau “A”	0,05% Max. de Cu	-1,05 V	1.050
Magnésio de Alta Pureza	0,02% de Cu 0,002% Max. de Ni	-1,05 V	1.230
Magnésio. Liga Especial (Pantenteado pela Dow Chemical Company).	0,50-1,3% de Mn	-1,70 V	1.230

Tabela 3.3 - Comparação entre as diferentes ligas de anodos galvânicos (IEC, 1981).

Com relação a Tabela 3.3 temos a registrar as seguintes considerações importantes:

- As ligas de magnésio, devido ao seu elevado potencial em circuito aberto, não são usadas, de um modo geral, para a proteção de cascos de

embarcações. (IEC, 1981).

- Os anodos de zinco, segundo a especificação MIL·A·18001H, são os mais largamente utilizados para a proteção catódica galvânica de embarcações.

- Nos últimos anos, entretanto, com o desenvolvimento das ligas de alumínio com boas propriedades para proteção catódica, esse tipo de material tem sido muito bem aceito, devido ao seu baixo peso e preço mais atraente por ampère produzido, quando comparado com o zinco. (IEC, 1981).

A tabela 3.4 apresenta as densidades de corrente recomendadas para a proteção galvânica dos cascos de navios.

Características da Superfície Externa do Casco	Densidade de Corrente mA/m2
Navios com revestimento a base de epóxi	10/15
Navios com pintura convencional	20/25

Tabela 3.4 - Densidades de corrente recomendadas para a proteção galvânica das superfícies externas do casco. (IEC, 1981)

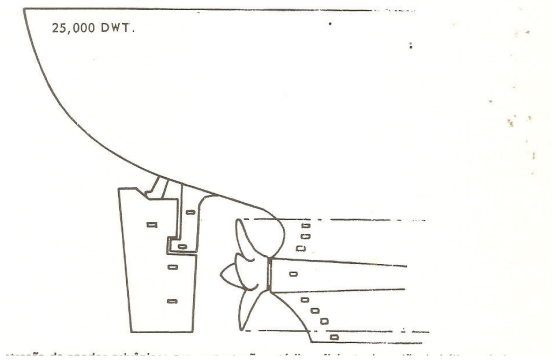


Figura 3.4 - Concentração de anodos galvânicos para a proteção catódica eficiente de região do hélice e do leme. (IEC, 1981).

3.2.1 - Dimensionamento de sistemas galvânicos

No dimensionamento de sistemas galvânicos, uma vez determinada

a corrente necessária a proteção, vide item 3.1.6.2, segue o roteiro abaixo para estruturas submersas:

Primeiramente, é necessário escolher-se o material dos anodos, que deverá ser adequado ao eletrólito onde estiver contida a estrutura, ou que estiver contido na estrutura.

A eficiência eletroquímica dos anodos de magnésio é muito baixa. O seu valor usado em projeto é de apenas 50%. Considerando o alto custo deste material, hoje ele não é mais usado na proteção de estruturas marítimas porque tornou-se antieconômico.

Restam portanto duas opções: anodos de zinco ou anodos de alumínio. As ligas de alumínio são mais recentes, havendo ligas de alto desempenho e que indubitavelmente apresentam vantagens sobre a tradicional liga de zinco; entretanto a escolha de uma delas deve ser feita mediante uma análise técnica e econômica criteriosa.

Do ponto de vista econômico, deve-se considerar o custo final de energia liberada, isto é, o custo de ampère-hora acrescidos dos demais custos, tais como tranporte e instalação.

Tecnicamente, deve-se ter em mente que o potencial das boas ligas de alumínio é ligeiramente mais negativo que as de zinco, porém a diferença mais profunda refere-se a massa necessária à proteção de uma dada estrutura. Este fato se deve às seguintes razões:

- As reações de dissolução anódica são :

$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$

$Al \rightarrow Al^{+++} + 3e$

- A massa atômica do zinco é 65, enquanto a do alumínio é 27;

- Como consequência do acima exposto, o equivalente grama do anodo de zinco é de 32,7g e de anodo de alumínio é de 9 g.

Disto resulta que as ligas de alumínio produzem mais corrente por

unidade de massa que as de zinco e, consequentemente, a massa total de anodos de alumínio, para um dado sistema, em igualdade de condições, será sensivelmente menor.

Por outro lado, a massa específica (ver tabela 3.5) da liga de zinco é 7,2 g/cm^3, enquanto que a liga de alumínio é aproximadamente 2,8g/cm^3. Assim, para uma dada massa, o volume do anodo de alumínio é muito maior que o de zinco, acarretando as seguintes vantagens:

- menor resistência de contato anodo/eletrólito, aumentando a liberação de corrente;

- por receber maior impulso da água, no caso de instalações marítimas, ter-se-á menor carga imposta pelos anodos à anodos estrutura.

Outro parâmetro que deve ser definido “a priori” é a vida útil desejada para os anodos. Conforme mencionado anteriormente, o anodo galvânico representa uma certa quantidade de energia acumulada, a qual vai sendo liberada à medida que a liga se dissolve, ao longo do tempo. Desse modo é necessário dotar o sistema de suficiente massa de anodo para atender à proteção da estrutura, durante o tempo desejado.

No caso de embarcações, o trabalho de reposição dos anodos é simples, tendo em vista que elas docam periodicamente, e a operação de substituição dos anodos consumidos é de fácil execução. Em vista disso, é comum fazer-se o dimensionamento dos anodos para uma vida útil de 2 a 3 anos.

Para as instalações marítimas em que a troca de anodos, se torna mais complexa, podendo envolver até trabalho de soldagem submarina, costuma-se dimensionar o sistema para vida útil de 10 a 20 anos, ou mesmos 30 anos. Um caso especial é constituído pelas plataformas de produção de petróleo, principalmente as que se destinam a mares profundos. Em geral, se usa sistema galvânico com anodos de liga de alumínio, dimensionado para

uma vida útil de 30 anos. Valor inferior a esse é usado quando a vida esperada para o campo é menor.

As características principais dos anodos galvânicos comumente utilizados são as seguintes:

- Capacidade de Corrente (A.h/kg).

- Potencial em circuito aberto, medido em relação a semicélula de $Cu/CuS0_4$ (Volts).

- Peso específico (g/cm^3).

Para efeitos de comparação, são apresentados na Tabela 3.5 esses valores para anodos de zinco, magnésio e alumínio, fabricados no Brasil.

Em seguida, após determinar-se qual deverá ser a vida dos leitos, calcula-se a massa total dos anodos necessários.

Anodos	Capacidade de. Corrente	Potencial	Peso Específico
Zinco	740	-1,10	7,2
Alumínio	1.870	-1,10	2,8
Magnésio	1.200	-1,70	1,8

Tabela 3.5 – Tabela comparativa entre anodos de sacrifício fabricados no Brasil.

A rnassa dos anodos pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

Onde:

$M = (8.760 \times V \times I) / (C \times 0,85)$

M = Massa total de anodos (kg)

V = tempo de vida do sistema (ano)

I = corrente necessária a proteção (A)

C = Capacidade de corrente do anodo (Ah/kg)

F = 0,85 = fator de utilização do anodo

8.760 = nº de horas do ano

O fator de utilização “F” traduz o percentual de massa do anodo que é consumido, proporcionando a proteção desejada. Quando o anodo está prestes a extinguir-se, ele já não tem capacidade de produzir corrente suficiente para proteção da estrutura. Desse fato, nasceu o conceito de fator de utilização. Geralmente, adota-se para esse fator um valor de 0,85%, isto é, admite-se que até 85% do anodo é consumido liberando corrente capaz de manter a estrutura protegida. Quando os anodos apresentam formas alongadas, o fator de utilização pode ser elevado para 0,90.

A etapa seguinte no dimensionamento do sistema consiste no estabelecimento do número de anodos, de modo a se obter, no mínimo, a corrente requerida total, a qual deverá ser distribuída da forma mais uniforme possível, ao longo de toda superfície a proteger. Esta fase requer experiência e habilidade do projetista, a fim de que não haja excesso de proteção em umas zonas e deficiências em outras.

Para se chegar ao número de anodos, parte-se dos tamanhos disponíveis no mercado, dentre os quais se elege um dado tipo, cujas características, tais como forma, dimensões, peso líquido (peso de liga), são dadas nos catálogos comerciais. Como orientação, é comum adotar-se para determinação do número de anodos a regra prática, pela qual um anodo é capaz de proteger de 30 a 60m2 da estrutura. Tendo-se a massa total requerida e a massa unitária do tipo de anodo escolhido, calcula-se o número de anodos pela expressão:

N = M / m

Onde:

N = número de anodos

M = massa total requerida

m = massa unitária do tipo de anodo selecionado, excluída a alma

em kg.

A escolha do anodo depende do tipo de estrutura a proteger. Para o casco de embarcações, usa-se anodos de seção transversal delgada e perfil longitudinal com forma hidrodinâmica, a fim de que não introduzam resistência ao deslocamento.

O problema não termina nesse ponto. É necessária a verificação da corrente liberada pelos N anodos a que se chegou no item anterior. Se o catálogo fornecer a corrente liberada pelo tipo de anodo escolhido, o cálculo fica simplificado. Basta, multiplicar-se o número N pela corrente de cada anodo, isto é:

$$I = N \times i$$

Onde:

I = Corrente total liberada, em A

N = número de anodos

i = Corrente liberada por anodo, no meio considerado, em A

Para atender-se ao projeto, é necessário que este I seja igual ou maior do que a corrente total determinada no item 3.1.6.1.. Se este ítem for menor, será indispensável escolher outro tipo de anodo tal que se obtenha aquela condição.

Há outra alternativa para se chegar ao número de anodos, a qual consiste em tomar-se a corrente requerida, e dividí-la pela correnta unitária, liberada no meio considerado, pelo tipo de anodo escolhido, ou seja:

$$N = I / i$$

Onde:

N = número de anodos

I = Corrente requerida, conforme definido no item 3.1.6.1, em A

i = Corrente liberada pelo tipo de anodo escolhido, no meio

considerado, em A

Deste modo têm-se assegurada a condição básica de corrente.

Entretanto é necessário verificar se a massa destes N anodos atende à necessidade de consumo, durante a vida útil estipulada . Ou seja, a massa dos N anodos dever ser igual ou maior que a massa calculada pela expressão citada anteriormente.

Caso não se tenha a corrente liberada pelo tipo de anodo selecionado, torna-se necessário o seu cálculo. A corrente i de um anodo é dada por:

$$i = \Delta V / R$$

Onde:

i = Corrente liberada, em A

ΔV = Força eletromotriz disponível, em V

R = resistência do circuito, em Ohm.

A força eletromotriz disponível disponível no sistema, utilizada para o cálculo da corrente liberada por um anodo galvânico, corresponde à diferença entre o potencial do anodo e o potencial da estrutura polarizada ao potencial mínimo de proteção.

Para anodos de liga de zinco e de ligas de alumínio, o potencial considerado é de –1,05V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl. Para anodos de liga de magnésio considera-se -1,50V. O potencial mínimo de proteção da estrutura de aço na água do mar é de –0,8V, em relação ao citado eletrodo. Então a força eletromotriz disponível, no primeiro caso, é de 0,25V e no segundo caso, é de 0,70V.

A outra grandeza a ser determinada é a resistência do circuito. A componente principal da resistência do circuito de proteção catódica é representada pela resistência do contato anodo/eletrólito. As demais componentes são muito pequenas em relação aquela. Por essa razão, não são

consideradas no cálculo da corrente liberada por um anodo na água do mar.

A resistência de contato de um anodo/ eletrólito é função da resistividade do meio e da forma do anodo. Quando os anodos tem forma de placa, como os utilizados em embarcação, utiliza-se a fórmula de Lloyds:

$$R = \rho / 2Le$$

Onde:

R = resistência de contacto anodo/água, em Ohm.

ρ = resistividade elétrica do eletrólito, em ohm.cm

A = Área do anodo exposta ao eletrólito, em cm^2.

3.2.2 - Distribuição e Fixação dos Anodos Galvânicos

São fatores importantes para a estrutura a que se quer proteger:

- A boa distribuição de corrente;
- A facilidade ou dificuldade de instalação;
- O maior ou menor custo do sistema.

Como orientação geral, os anodos podem ser fixados das seguintes maneiras: com solda cadweld; solda elétrica; auxílio de parafusos; com auxílio de rosca no próprio anodo.

3.2.3 - Exemplo de Descriminação de Serviço:

Cliente: EMPRESA
Título: Inspeção e substituição de anodos de zinco
Discriminação de Serviço: Inspeção de anodos
Substituição dos anodos de zinco reprovados na inspeção visual

Observações do serviço:

1) este orçamento refere-se ao mês base julho 2010, estando sujeito à alteração por variação do valor da mão de obra.
Está orçado neste orçamento a fabricação e substituição de todos os anodos da embarcação

Referência de Execução: 5144/2009
Informante:
Delineador: xxxxxxxxxxx
Supervisor: xxxxxxxxx

COMPOSIÇÃO DE CUSTOS									
FR 171/172				FR 170					
Mat Direto: 25.160,00				M/O Direta: 44.240,22					
Serv. Terc. Direto:.....600,00				M/O Indireta: 130.951,05					
STD MOD Engepron (SME): 32.687,60				Total FR 170 : 221.266,57					
Cust Mat. IND (CMTI): ……..…15.289,90				Percentual de taxas	1	-	(MODA+MTD+STDE+SME / MODA +TOTAL	27,63%	
Custo de Serviço de Terceiros: 16.253,34									
TXT.OP.Mat. e Serv. (TOMS) : 4.499,54				A COMPOSIÇÃO DE CUSTOS E PREÇO FINAL FORAM FEITOS DE ACORDO COM O MEOFAM EM VIGOR. PARA MOIORES DETALHES VER PÁGINA DO AMRJ NA INTRANET TOTAL A PAGAR CONSIDERANDO DESCONTO INTEGRAL DA FR170 CONFORME CIRCULAR 15/2005 DA SGM.					
Taxa Contr. Ope.(TCO): 3.157,57									
Total FR 171/172 (R$): 97.647,95									
MÃO DE OBRA ORÇADA C/ SERVIÇOS EM HORÁRIO NORMAL E IHT DE 69,50				Total a pagar (R$) 97.647,95					
Orçamentista Francisco de A. R. DA		**Encº do Orçamento** Alberto Ponce		**Gerente** Ricardo da Silva Reis					
Autorizo do Cliente				Satisfeito de Cliente					
Data				Data					

R001 - MINUTA DE OS				
Cliente: Embarcação				
Projeto/OS: 11-91530-0104/6.....Período de Manutenção: 01/2010				
Serviço				
Sistema de Serviço 010201 – Acessórios do casco externo				
Protocolo:				Solicitaçã de Serviço: 5144/2009
tarefa	Atividade	AMRJ/ Oficina	HH delineada	Descrição
100				Inspeção dos anodos
	101	2341	80	Efetuar inpeção dos anodos de zinco emissão de laudo dos AM's 04 e 2114
	102	24121	80	Auxiliar acompanhando as inspeções dos anodos
	103	24121	60	Auxiliar com serviços de ventilação e luz provisória
200				Substituição dos anodos de zinco reprovados na inspeção visual
	201	24121	160	Substituir anodos de zinco reprovados na inspeção visual
	202	24142	48	Efetuar fabricação das garras dos anodos
	203	24132	24	Auxiliar com serviços de maçarico
	204	24131	32	Auxiliar com serviços de soldagem
	205	24422	32	Contratar serviços de galvanização
	206	24252	32	Efetuar serviços de moldagem, fundir e dar acabamento aos anodos de zinco
	207	24421	8	Efetuar limpeza quimica nas garras dos anodos de zinco
Total HH (Delineadas): 652 Nota:				Técnico: Alcrim Valença Sampaio Engenheiro: Janaína Scopioni

R002 – LISTA DE MATERIAL						
Cliente: Embarcação						
Projeto/OS: 11-91530-0104/6..... Período de Manutenção: 01/2010						
Serviço: Inspeção e substituição de anodos de zinco Serviço: não padrão						
Item	AMRJ/ Oficina	Simbolo Tarefa Atividade	Planej/ RM-RST	Descrição do Material Informações complementares	UF	Qtde Delin Valor orçado Valor total
1	24142	47-c-2120-010/4 200(202)	P N	Chapa de aço carbono estrutural fina naval comum, não aparada, ASTM A 131 GRAU A larg 1500mm x compr. 6000mm x esp. 3,0mm LDC-678 VER A (peso aprox. por chapa = 226 kg) comprasnet BR-0348846	KG	72 3,83 ---------- 275,76
2	24252	47-Z-2001-007/6 200 (206)	 N	zinco em lingote materia ASTM B6/70 grau elevado, LDC0611 comprasnet BR0003158	KG	840,00 20,00 ---------- 16.800,00
Valor Total da LM(R$) 17.075,76						

R003 – Serviços de Terceiros						
Cliente: Embarcação						
Projeto/OS: 11-91530-0104/6 Período de Manutenção: 01/2010						
Serviço: Inspeção e substituição dos anodos de zinco Serviço:não padrão						
Sistema de Serviço 010201 – Acessórios do casco externo						
Protocolo: Solicitaçã de Serviço: 5144/2009						
tarefa	Atividade	AMRJ/ Oficina	HH delineada	Descrição do Serviço	UF	Quant. Valor orç. Valor total
1	/-/		24422	Contratação de serviços de ter ceiros para galvanização das garras dos anodos de zinco	kg	72 5,92 429,84
Valor Total Serviços de Terceiros 429,84						

Obs.: Esta estimativa de custo é uma mostra de como deve se proceder na docagem.

3.3 – ANÁLISE DE PROTEÇÃO CATÓDICA POR CORRENTE IMPRESSA

Os sistemas de corrente impressa têm sido muito utilizados, nos últimos anos, para a proteção externa dos cascos de embarcações, principalmente os de médio e grande porte, incluindo ainda, em muitos casos, a proteção interna dos sistemas de resfriamento de água e outros equipamentos navais. (IEC, 1981).

O sistema por corrente impressa consiste, normalmente, das seguintes partes principais, conforme mostrado na Figura 3.5 e 3.9. (IEC, 1981).

a) Um ou mais **Transformadores/Retificadores**, alimentados pelo próprio circuito elétrico da embarcação: diretamente, no caso da embarcação dispor de alimentação em corrente alternada, ou através de um alternador, para as embarcações que somente dispõem de circuitos de corrente contínua.

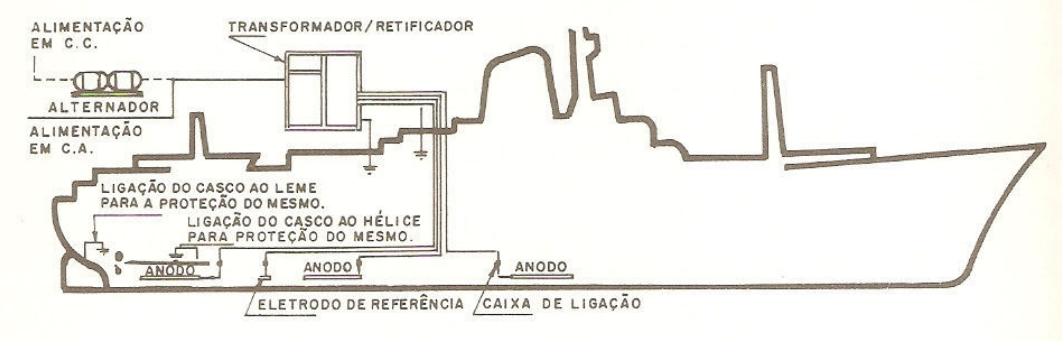


Figura 3.5 - Esquema de um sistema de proteção catódica por corrente impressa para o casco de navios. (IEC, 1981).

b) **Anodos Especiais ou inertes**, normalmente de titânio platinizado, ou de chumbo / antimônio / prata, montados no casco, com o objetivo de distribuir a corrente de proteção ao longo da superfície submersa do casco. (IEC, 1981).

c) **Eletrodos de Referências Especiais**, normalmente de zinco, segundo a especificação MIL-A-18001H, com o objetivo de controlar

automaticamente, em função dos potenciais alcançados pelo casco, a quantidade de corrente fornecida pelo retificador através dos anodos. Os eletrodos de referência, tal como os anodos, são montados na superfície do casco completamente isolados do aço e com o seu auxílio o tranformador / retificador ajusta automaticamente a corrente contínua de saída, de tal modo a manter os potenciais ao longo do casco da embarcação dentro dos menores valores possíveis de proteção, com o objetivo de não prejudicar o revestimento protetor das superfícies submersas. A outra finalidade do eletrodo de referência é medir o potencial do casco, com a embarcação parada ou em movimento, sendo que, a leitura pode ser observada no milivoltímetro apropriado instalado no painel do transformador / retificador (com a embarcação parada as leituras podem ser feitas, também, com um eletrodo de Ag/AgCl e um voltímetro portátil especial com alta resistência interna). (IEC, 1981).

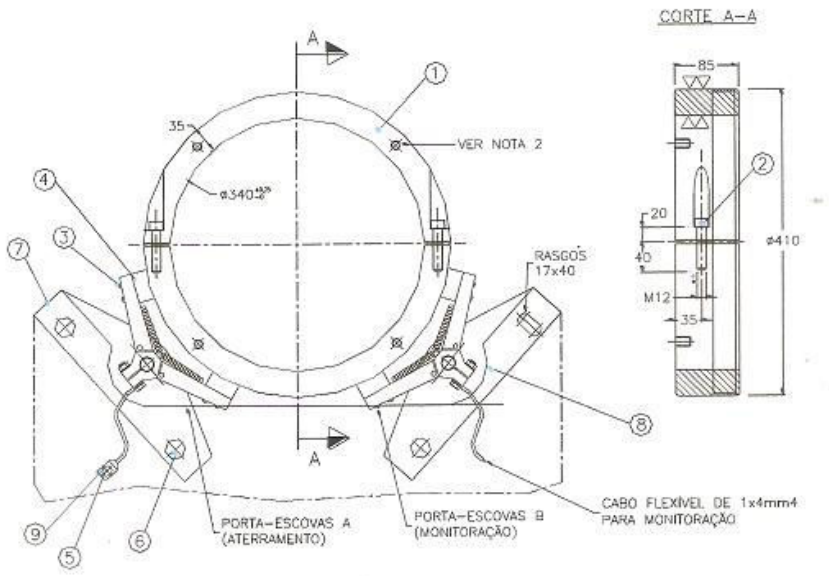


Figura 3.6 - Aterramento do eixo do hélice

d) Um dispositivo para a Ligação Elétrica Eficiente do Casco com o Hélice do Navio, **mediante escovas especiais** permanentemente em contacto com o eixo e eletricamente conectadas ao casco da embarcação. Com a

instalação desse dispositivo garante-se a eficiente proteção ao hélice, evitando problemas de corrosão e cavitação às suas superfícies. A diferença de potencial entre o casco e o hélice deve ser mantida abaixo de 20mV. (IEC, 1981).

e) Um dispositivo para a ligação elétrica eficiente do casco com a estrutura metálica do leme. Essa ligação é feita por intermédio de um cabo elétrico robusto entre o casco e o leme.

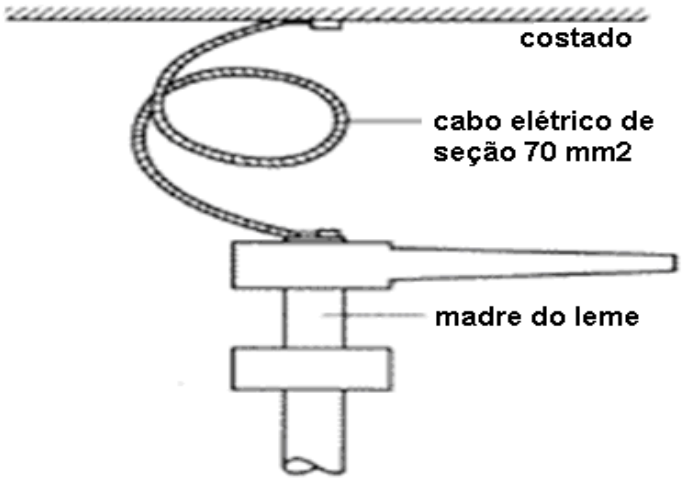


Figura 3.7 – Dispositivo de aterramento da máquina do Leme

f) Blindagens para os Anodos. Com o objetivo de evitar danos a pintura do casco nas imediações dos anodos, cada anodo inerte é instalado sobre uma blindagem. Normalmente um revestimento espesso de poliester-fibra de vidro, ou a base de epóxi. Essa blindagem se estende a aproximadamente a aproximadamente 80 cm a partir do perímetro do anodo, dependendo do sistema empregado para cada embarcação. (IEC, 1981).

g) Dispositivos para a Montagem dos Anodos e dos Eletrodos de Referência. Os cabos elétricos que ligam o transformador / retificador aos anodos e aos eletrodos de referência caminham dentro de eletrodutos na parte interna do casco. Para a ligação dos anodos e dos eletrodos de referência aos cabos elétricos, são utilizadas caixas apropriadas ("Cofferdams"), aprovadas

pelas Sociedades Classificadoras e na parte interna do casco, de tal modo a obter-se um conjunto completamente estanque, conforme mostrado na Fig. 3.8. (IEC, 1981).

A quantidade de corrente necessária para a proteção do casco, em qualquer momento, é automaticamente escolhida pelo dispositivo de controle do sistema por corrente impressa. Assim, compete ao projetista do sistema apenas dimensionar a corrente máxima capaz de ser fornecida pelo sistema a ser instalado e, em função disso, escolher as características do transformador/retificador, tipo e quantidade de anodos, etc., sendo que, para tal dimensionamento, é comum considerar-se o valor de 40/50mA/m^2 como a densidade média de corrente possível de ser obtida para as condições máximas de saída do transformador / retificador, dependendo das característica (dimensões e tipo do revestimento a ser empregado) de cada embarcação em particular. (IEC, 1981).

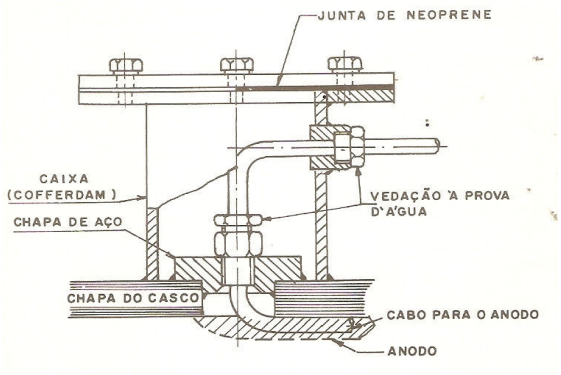


Figura 3.8 - Penetração do cabo elétrico do anodo na chapa do casco. (IEC, 1981).

Este sistema emprega anodos conhecidos por anodos inertes ou permanentes. Através desses anodos, a corrente de proteção é aplicada ao casco da embarcação em sentido contrário à corrente de corrosão, anulando seus efeitos.

Proteger catodicamente uma estrutura metálica, significa eliminar as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda estrutura adquira

comportamento catódico.

Notas: a) A corrente de proteção é do tipo contínua e deve ter valor igual ou ligeiramente maior que a corrente de corrosão.

b) os anodos empregados neste sistema são fabricados com material altamente resistente a corrosão, como a platina; e

c) por terem grande durabilidade e só serem substituídos em PMG, esses anodos são conhecidos como anodos permanentes.

Corrente impressa – Imaginem uma estrutura de difícil acesso. Fazer a manutenção e troca de eletrodos de sacrifício seria inviável. Por isso, emprega-se a “Corrente Impressa”, onde uma fonte de corrente contínua tem o pólo positivo (catodo) e o pólo negativo (anodo) ligado a um eletrodo inerte (como grafite, por exemplo). Sendo inerte, o anôdo não sofreria ataques corrosivos, ficando livre da troca periódica.

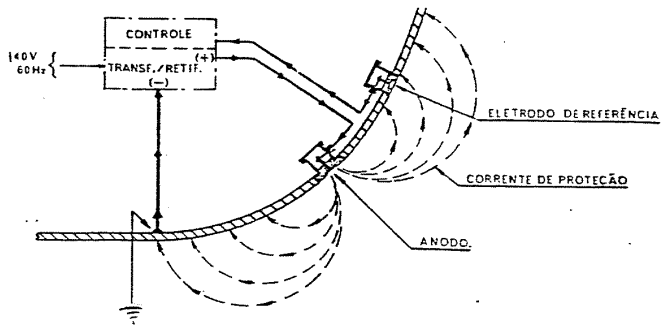


Fig. 3.9 – Sistema de Corrente Impressa

3.3.1 - Generalidades

O Sistema de Proteção Catódica *por Corrente Impressa* é usado para evitar corrosão nos eixos propulsores, nos lemes e nas partes metálicas abaixo da linha d’água, pela circulação de uma corrente contínua, aplicada aos *anodos permanentes ou inertes*. A diferença de potencial (DDP) entre os

eletrodos de referência é usada para prover um sinal que é enviado para o circuito de controle.

Este circuito ajusta, automaticamente, a corrente de proteção catódica, de modo a manter um nível pré-determinado necessário à proteção do casco.

As embarcações empregam o método de proteção catódica por corrente impressa, denominada “INITRON” (inibidor eletrônico).

Este sistema protege as “obras vivas” do casco da embarcação, incluindo hélices e lemes. A variação da corrente de proteção ocorrerá em função de três elementos a serem considerados, que são:

a) mudança de velocidade do navio;

b) mudança de salinidade da água; e

c) temperatura da água.

Este sistema de proteção utiliza um equipamento de controle (transformador / retificador), eletrodos de referência e anodos permanentes para o controle automático de corrente para os anodos.

3.3.2 – Descrição do Sistema de Proteção Catódica por Corrente Impressa

O sistema deve ser concebido para que a corrente fornecida por um conjunto de anodos instalados nas obras vivas seja automaticamente ajustada, de tal forma que o potencial existente entre os eletrodos de referência e o casco da embarcação, permaneça constante e igual ao valor de protencial pré-ajustado e gerado no equipamento. Diferenças entre o potencial pré-ajustado e o captado pelos eletrodos são processados por um amplificador de controle e circuitos de disparo, que alterando o trem de pulsos de um sistema de thyristores, regulam a corrente de saída para os anodos. Além da função

básica de controle das correntes de proteção, o *sistema* dispõe de um *sistema* de alarmes ativados pelos seguintes eventos:

a) potencial excessivamente alto captado pelos eletrodos;b) potencial excessivamente baixo captado pelos eletrodos;

c) corrente excessiva, em relação ao valor pré-ajustado; e

d) temperatura excessiva detectada por termostatos nos dissipadores da ponte de thyristores e diodos retificadores.

3.3.3 – Instalações típicas do Sistema:

3.3.3.1 - Equipamento de controle

São constituídos basicamente por uma ou mais unidades de energia transformador (retificador). O modelo e a nomenclatura muda de embarcação para embarcação.

Eletrodos de referência (sensores)

São os equipamentos instalados junto ao casco da embarcação, cuja função é detectar o potencial do casco da embarcação e enviá-lo para o equipamento.

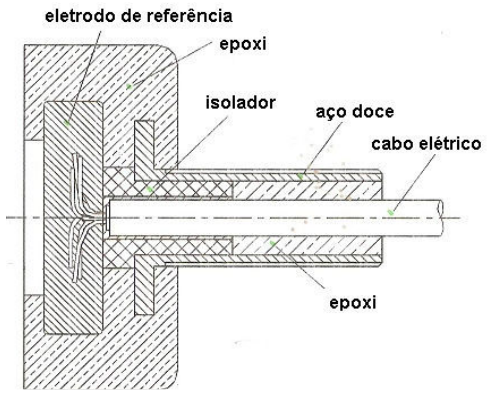


Figura 3.10 – eletrodo de referência

Anodos inertes (permanentes)

São os componentes que recebem a corrente de proteção, proveniente da Unidade de Controle Automática e a remete no sentido do casco da embarcação.

a) **material de confecção**: platina e titâneo platinizado;

b) **quantidade por embarcação**: Dependente de projeto.

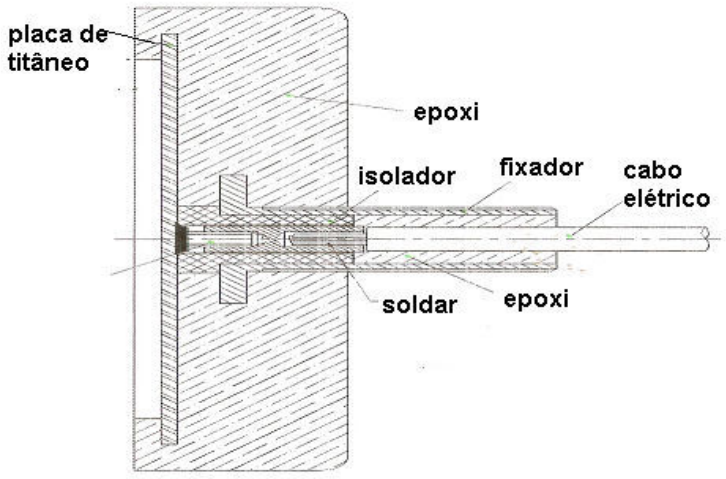


Figura 3.11 – eletrodo inerte

Requisitos da corrente de proteção necessária a proteção do casco da embarcação depende dos seguintes fatores:

a) **Pintura do casco**: Uma boa pintura requer menor corrente;

b) **Salinidade da água**: Salinidade alta, corrente alta;

c) **velocidade do navio**: Estático 1mA/m2; em movimento: 28mA/m2;e

d) **temperatura da água**

O suprimento para os anodos é fornecido pelo secundário do transformador da unidade de controle, corrente esta retificada para cc na ponte de retificadores e thyristores (ver figura 3.12).

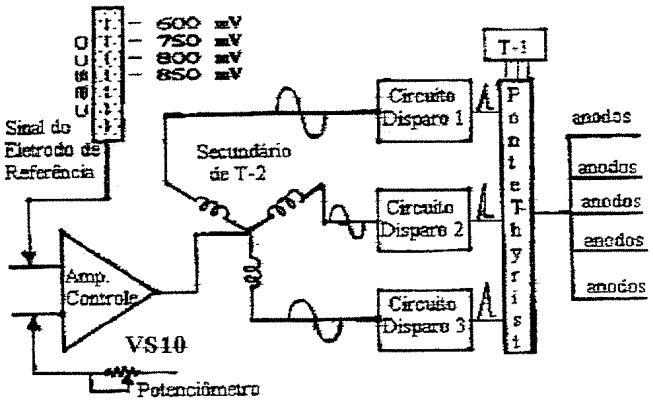


Figura 3.12 – Circuito Básico de proteção catódica de embarcações

3.3.4 - Cálculos utilizados para sistemas de proteção catódica por corrente impressa:

No dimensionamento do sistema de corrente impressa, a fase de determinação da corrente de proteção é exatemente igual à do sistema galvânico e segue o roteiro apresentado no item 3.1.6.2. Calculada a corrente de proteção, as fase subsequentes são:

- seleção do equipamento de impressão de corrente;

- seleção dos anodos;

- escolha do arranjo e disposição dos anodos; e

- verificação da resistência do circuito de impressão.

a) seleção do equipamento de impressão de corrente

A proteção catódica por corrente impressa na prática, o mais comum, é o uso dos transformadores/retificadores, que transformam a corrente alternada em contínua, de voltagem conveniente.

Esta seleção obedece a algumas premissas básicas, dentre as quais citam-se:

- o número de pontos de injeção de corrente deve ataender ao princípio da instalação mais econômica, aliada a melhor distribuição de corrente possível;

- Deve-se evitar, tanto quanto possível, instalações com potência superior a 10kVA;

- O limite mais recomendável da voltagem de C.C. dos retificadores é de 20Vcc para instalaçoes em água do mar; e

- As estações de injeção de corrente, isto é, os leitos de anodos, devem situar-se em pontos de baixa a média resistividade, onde haja energia elétrica na potência desejada e fácil acesso para inspeção.

Baseados nas premissas acima é comum utilizar-se retificadores de 24Vcc – 150 a 500A, a alimentação trifásica em 440V, para embarcações e jaquetas de plataformas de petróleo.

3.3.5 – A seleção dos anodos inertes

A seleção dos anodos em sistema por corrente impressa consiste na escolha do material e do tipo de anodo a ser utilizado. Os anodos inertes mais comumente empregados são apresentados na Tabela 3.6.

Material do anodo	Densidade de corrente no anodo (A/m^2)	Desgaste (kg/A.ano)
Fe-Si-Cr	10 a 15	0,4
Pb-Sb-Ag	50 a 100	0,1
Ti-platinizado	Ampla faixa	desprezível
Nb-platinizado	Ampla faixa	desprezível

Tabela 3.6 - Anodos inertes para Sistemas de Corente Impressa

O desgaste indicado na tabela é o esperado para a faixa de

densidade de corrente recomendada, devendo-se portanto verificar se ela é atendida. O uso de densidade acima do limite superior pode provocar desgaste mais acelerado e abaixo, torna o leito de anodos anti-econômico.

A escolha do tipo de anodos é feita em função das características do sistema de proteção e das propriedades do material do anodo. Dentre essas propriedades destaca-se a taxa de desgaste a qual influi no cálculo da massa necessária, que é calculada pela fórmula:

$$M = d \times t \times I / f$$

Sendo:

M = Massa do anodo, em kg;

d = desgaste do material do anodo, kg/A.ano;

t = tempo de vida útil desejada para o leito, em anos; e

f = fator de utilização, que de acordo com os critérios do projetista, pode variar de 0,5 a 0,85.

Determinada a massa, estabelece-se o número mínimo de anodos, a partir da massa de cada de cada um. Este número é o mínimo para garantir a vida do sistema durante o tempo t.

Para os anodos com diâmetro de 75mm e comprimento de 1,5m (área externa = 0,36 m^2), que são os mais usados, têm-se as massas indicadas na Tabela 3.7.

Material de anodo	Massa (kg/anodo)
Fe-Si-Cr	52
Pb-Sb-Ag	72

Tabela 3.7 - Massa unitária de anodos

3.3.6 - Escolha do arranjo e disposição do anodo

Escolhido o equipamento de impressão de corrente e determinado o número mínimo de anodos, em termos de massa, deve-se estabelecer o arranjo mais apropriado para o conjunto de anodos. Este arranjo não só envolve o posicionamento dos anodos em relação à estrutura, como também a sua disposiçao, na horizontal ou vertical. O arranjo e a disposição dependem do tipo de estrutura, da resistividade, do meio e da disponibilidade de espaço útil. A experiência do projetista é fundamental no estabelecimento de um arranjo e disposição convenientes.

3.3.7 - Cálculo de Vida dos Anodos Inertes

Os anodos inertes (ou por corrente impressa) sofrem desgaste com o passar do tempo em função das densidades da corrente aplicadas em sua superfície, que precisam ser mantidas dentro de determinados limites e podemos calcular através da expressão:

3.3.8 - Distribuição e Fixação dos Retificadores / Anodos Inertes

A distribuição e os métodos de instalação dos retificadores e anodos inertes dependem basicamente da experiência, do bom senso do projetista, sem precisar obedecer a regras definidas (DUTRA, 1987).

3.3.9 – Localização dos eletrodos de referência

Os Eletrodos de Referências são responsáveis pela geração do sinal que serve como base para o funcionamento do Retificador de Controle. Estes são fabricados em zinco com grau de pureza de 99,995% e o nível de tensão gerado é em corrente contínua. Os valores de medição do potencial do casco

feita pelos Eletrodos de Referência quando apresentam tensões na faixa de + 0,150 Vcc e + 0,300 Vcc indicam que o casco da embarcação está protegido contra a corrosão. Valores menores que + 0,150 Vcc indicam sobreproteção contra a corrosão, podendo danificar a pintura do casco. Valores maiores que + 0,300 Vcc indicam subproteção, ocorrendo o processo de corrosão no casco.

Os valores acima especificados são teóricos e em função do posicionamento de instalação dos eletrodos de referência em comparação com os locais de instalação dos anodos, estes valores podem mudar.

Os posicionamentos ideais para instalação dos eletrodos de referência seriam o mais distante possível dos anodos, pois neste local e que as correntes dos anodos teriam mais dificuldade em alcançar. Se neste local os potenciais de leitura nos eletrodos de referência forem satisfatórios e sinal que os outros pontos da embarcação estarão bons. Se esta situação de instalação for conseguida, no projeto da embarcação, seria o ideal, mas nem sempre isto é possível em função de tanques de lastro, exigências das empresas classificadoras, e etc.

Para o caso de se conseguir a instalação remota dos eletrodos de referência (o mais distante possível dos anodos) na regulagem se deverá medir os potenciais com eletrodo de referência portátil, próximo aos anodos para se evitar o problema de descolamento catódico.

Esta regulagem é realizada por técnicos treinados para ajustar o sistema para este tipo de situação para que não vá gerar danos a pintura (descolamento catódico) ou ao casco (corrosão).

Em função do exposto temos instalações com eletrodos de referência que são montados próximos aos anodos, onde temos que ajustar os potenciais nestes, em valores diferentes do que teoricamente é especificado, ou seja, é normal averiguarmos valores entre + 40 e + 150 mV para que possamos conseguir valores de potencial contra a corrosão em locais distantes da instalação dos eletrodos de referência. Nestes pontos distantes e que

iremos medir os valores teoricamente descritos, se utilizando de eletrodos de referência portáteis.

3.3.10 – Instruções de Operação do Sistema

Em condições normais o sistema de proteção catódica deve operar continuamente quer a embarcação esteja navegando ou fundeado, exceto nos casos citados na nota "7" abaixo. Para evitar a corrosão, as obras vivas da embarcação devem ser mantidas a um potencial negativo de -200mV a -300mV em relação aos eletrodos de zinco. Se a diferença de potencial for inferior a –300mV, inicia-se o processo de corrosão e se esse potencial for superior a -200mV, ocorrerá formações alcalinas e de hidrogênio que podem danificar a pintura (empolamento) do casco da embarcação. Como os eletrodos ocupam posições fixas no casco, as leituras obtidas por seu intermédio referem-se aos potenciais ao seu redor e em áreas restritas, sendo por isso recomendável, pelo menos uma vez por ano, proceder a avaliação dos níveis de potencial ao longo do navio, com o auxílio de um eletrodo de referência portátil, de prata / cloreto de prata (Ag / AgCl), ou cobre/sulfato de cobre ($CuSO_4$). As leituras de potencial do casco podem variar ligeiramente ao longo da embarcação. Leituras de valores mais altos devem ser esperados nas proximidades dosanodos, enquanto valores mais baixos se situam a maior distância destes. Usando um eletrodo portátil de Ag/AgCl será normal encontrar valores de 0,75V a 0,85V, enquanto que no eletrodo de $Cu/CuSO_4$ esses valores passam a ser cerca de 0,8 a 0,9V, correspondendo esses níveis de potencial, respectivamente, a cerca de 300mV a 200mV quando usando um eletrodo de zinco. Se durante a tomada de leituras de potenciais forem detectadas valores anormais, pode ser recomendável alterar o potencial de referência pré-ajustado no equipamento, porém, antes de qualquer decisão er tomada nesse sentido,

deve ser verificado o seguinte:

a) se o multímetro usado nas leituras do eletrodo portátil está calibrado;

b) se o eletrodo de referência portátil está funcionando corretamente. Para isso tomar leitura junto aos eletrodos fixos de referência;

c) se a ligação do multímetro ao casco da embarcação oferece confiança, isto é, se foi feita em região limpa, não pintada, nem oxidada; e

d) por último, verificar qualquer condição atípica da água do mar, tal como presença de água doce ou água contaminada.

Nota: 1) por se tratar de potenciais negativos, -150mV representa uma situação de sobreproteção enquanto que – 350mV configura uma situação de subproteção.

2) Pequenas alterações de valores são esperadas, em virtude da mudança de velocidade da embarcação;

3) Quando a embarcação estiver navegando em água doce, haverá o desarme do sistema devidos a potenciais de casco baixo;

4) Se a embarcação tiver atracado em cais protegido não haverá necessidade de desligar o sistema; caso haja necessidade, o navio deve ser aterrado ao cais;

5) Embarcação protegida ao lado de embarcação desprotegida: a embarcação sem proteção deve ser aterrada a embarcação protegida; e

6) Um sistema chamado SLIP-RING, é usado para aterramento dos eixos dos hélices e dos lemes.

7) O Sistema nas condições da embarcação atracada em Píer, Cais ou Contra Bordo com outras embarcações:

Recomendamos que para as condições da embarcação atracada em píer, em cais ou contra bordo com outras embarcações que o sistema de proteção catódica por corrente impressa seja desligada e que anodos galvânicos provisórios sejam lançados na água do mar garantindo a proteção contra a corrosão nestas condições citadas. Ressaltamos que para a eficiência dos anodos galvânicos contra a corrosão será necessário que as outras estruturas estranhas a embarcação utilize o mesmo processo de utilização de anodos galvânicos. Os sistemas de proteção catódica por corrente impressa se interagem gerando a passivação dos anodos galvânicos e criando áreas de desprotecção contra a corrosão.

8) É importante ressaltar que a anotação diária, no “Livro de Registro de Funcionamento”, pode esclarecer eventuais defeitos e as condições de pintura no casco, ou seja, se pequenas correntes forem drenadas (na faixa de até 20% da corrente máxima para cada anodo) é sinal que a pintura está em bom estado. A pintura estará deficiente caso sejam drenadas grandes correntes (na faixa de 80% da corrente máxima para cada anodo).

3.3.10.1 - Monitoração de potenciais (figura 3.8)

Através do milivoltímetro digital deve ser possível monitorar os seguintes potenciais:

a) **Potencial de referência**: Este potencial tem polaridade positiva e é gerado no próprio equipamento de controle;

b) **Potenciais dos eletrodos**: este potencial tem polaridade negativa

e representam os níveis de potenciais catódicos em ambos os bordos da embarcação. Por se tratar de potenciais negativos, o valor numericamente mais alto, corresponde ao nível mais baixo de proteção e vice-versa;

c) **Potencial(ais) de hélice(s)**: Têm a função de monitorar o aterramento dos hélices. Resistência de contatos elevados, entre as escovas e anéis coletores, resultará(ão) em valor(es) mais alto(s) de potencial. Esta(s) medição(ões) é(são) mais confiável(eis) quando o(s) eixo(s) gira(am) em regime(s) normal(is) de velocidade

d) **Potenciais de testes**: Desempenham um papel fundamental no procedimento de manutenção do sistema, pois permitem que seja monitorada a diferença de potencial entre a estrutura a ser protegida e o meio eletrólito. É através destes pontos que, por meio de Técnicas Especiais de Inspeção, pode-se garantir a Eficiência Operacional do sistema implementando-se correções e ou ajustes necessários.

e) **Medição da corrente e da tensão nos Anodos**: Em uma condição ideal de bom revestimento do casco, a embarcação estar ao largo ou em navegação e a estrutura submersa ser homogênea a tensão e corrente nos anodos serão praticamente iguais, com uma diferença de aproximadamente 10% de diferença de um para outro. Como nem sempre estas condições são atendidas e que se explica os diferentes valores de medição nos anodos.

Exemplo de verificação:

EMBARCAÇÃO _____
FOLHA DE CONTROLE DA PROTEÇÃO CATÓDICA

MÊS REF _____

DIA	LOCAL	POT. REF.	EL REF BE	EL REF BB	ANODO 1 BE		ANODO 2 BB		ANODO 3 BE		ANODO 4 BB		ANODO 5 BE		ANODO 6 BB		OBS
		mV	mV	MV	A	mV	A	mV	A	mV	A	mV	A	mV	A	mV	
1	PORTO RJ	860	220	520	2.5	3.5	2.6	3.4	2.5	3	2.5	3	2.5	3	2.5	3	
2	PORTO RJ																

3.3.11 – Manutenção Preditiva e Corretiva

3.3.12 - Conclusão

A corrosão é um dos problemas que mais preocupa a indústria metalmecânica, pois ela altera as propriedades dos metais, de forma que, isso pode se tornar um grande problema em certas aplicações de produtos metálicos, como por exemplo, vazamento em tubulações enterradas. Com o intuito de proteger os metais desse “distúrbio” químico, a proteção catódica, com o mesmo princípio da eletroquímica, transforma a estrutura metálica que se deseja proteger em uma pilha artificial, evitando assim a deterioração dos metais, fazendo com que estruturas metálicas possam trabalhar com

segurança.

Sendo que, para embarcações maiores, ou embarcações grandes, o sistema por corrente impressa tem sido o mais utilizado ultimamente, em função da maior economia que proporciona ao longo dos anos.

3.4 – COMPARATIVO ENTRE A PROTEÇÃO CATÓDICA GALVÂNICA E POR CORRENTE IMPRESSA, EM RELAÇÃO A EFICIÊNCIA E CUSTO

A tabela 3.8 compara as principais características de cada um dos sistemas de proteção catódica normalmente utilizados para a proteção dos cascos dos navios. (IEC, 1981).

Na realidade, o custo real de um dado problema de corrosão só pode ser determinado mediante minuciosa análise de todos as seus componentes, as quais incluem o material deteriorado, o novo material que vai ser usado, e a mão-de-obra necessária à execução do reparo. Além destes componentes diretos, podem existir parcelas indiretas resultantes de perdas de produtos por vazamentos e até acidentes muitas vezes catastróficos, com perdas materiais, humanas e ecológicas de grande vulto, de difícil tradução em números.

De posse do custo real aproximado de um certo problema de corrosão, o especialista pode fazer uma análise comparativa do custo do problema, com o custo dos vários métodos de controle que poderão ser utilizados para a solução do mesmo. Dentre estes métodos, onde aplicável, encontra-se a proteção catódica a qual pode ser utilizada isoladamente ou em combinação com um sistema de revestimento. Em ambos os casos, a proteção catódica elimina completamente a corrosão. Assim, de modo simplificado, uma análise econômica preliminar consistiria na comparação entre o custo do problema e o investimento requerido para sua eliminação.

É muito evidente a ação imediata da proteção catódica, quando aplicada corretamente, pela completa paralisação dos processos de corrosão, a um custo relativamente baixo, situado na faixa de 0,5 a 1,5% do custo do empreendimento. No que diz respeito mais de perto à proteção catódica, uma análise econômica levaria a várias considerações, dentre as quais se destacam as mencionadas nos tópicos seguintes.

	Sistema Galvânico	Corrente Impressa
1. Fonte de corrente	própria	externa
2. Instalação	mais simples	menos simples
3. Penetrações no casco	não necessário	necessário
4. Soldas no casco	Necessário	necessário
5. Isolamento elétrico entre o anodo e o casco	não deve existir	necessário
6. Cabos elétricos	não necessário	necessário
7. Blindagem elétrica dos anodos	somente necessário para o caso de anodos de magnésio	necessário
8. Peso dos anodos	grande	pequeno
9. Número de anodos	grande	pequeno
10. Uso em água doce	limitado	sem problemas, com anodos de titânio platinizado
11 – Manutenção dos sistemas	requer substituição periódica dos anodos	vida bastante longa do sistema
12-Operação do sistema	normalmente sem problemas durante a vida útil dos anodos	requer que o retificador permaneça sempre ligado
13. custo inicial do sistema	Relativamente baixo, principalmente para pequenos navios	econômico para médios e grandes navios
14. custo inicial do sistema	o custo aumenta devido a necessidade periódica de substituição dos anodos	econômico, comparado com 2 ou 3 substituições dos anodos galvânicos.

Tabela 3.8 – Comparação das principais características de cada um dos sistemas de proteção dos cascos das embarcações. (IEC, 1981). (IEC, 1981).

Em se tratando de estruturas marítimas, é óbvio que não se justifica o emprego de revestimento protetor nas partes enterradas e submersas, tendo em vista o baixo consumo de energia para se proporcionar à completa proteção das superfícies nuas. O que poderia ser poupado no custo da proteção catódica, como consequência do uso de um revestimento, é uma parcela geralmente pequena do valor deste. Ressalta-se, entretanto, que por outras

razões técnicas, as tubulações submarinas são geralmente revestidas.

Entretanto, deve-se fazer uma avaliação econômica quanto ao emprego de sistema galvânico comparado com o sistema de corrente impressa. A opção pelo sistema de corrente impressa requer um estudo econômico envolvendo o seu dimensionamento quanto ao tipo de anodo, número deles, bitola de cabos e capacidade dos equipamentos de impressão de corrente, isto é, dos retificadores. É necessário ter-se em mente que, nem sempre, o sistema mais econômico é o de mais baixo custo, e neste particular a segurança operacional e a padronização dos equipamentos são fatores importantes. Por exemplo, em instalações de grande porte, é mais conveniente ter-se maior número de retificadores, de menor capacidade, do que um número pequeno de retificadores de grande capacidade. Na primeira hipótese, é perfeitamente viável não haver comprometimento da proteção com a paralisação de um retificador. Na segunda hipótese, fatalmente o nível da proteção seria afetado pela parada de um destes equipamentos.

Quando a opção recair no sistema galvânico, é necessário avaliar qual o tipo de anodo mais econômico, isto é, qual o tipo de anodo que produz energia de mais baixo custo. Isto significa averiguar qual dos materiais disponíveis, após computados todos os custos, produz um ampère-hora mais barato. Os fatores adicionais que devem ser considerados são a vida útil dos anodos e o custo da sua reposição, quando tiverem sido consumidos.

Em sistemas galvânicos, a análise econômica ditará que forma de instalação será mais vantajosa. Os anodos podem ser instalados individualmente, ao longo da estrutura, ou reunidos em grupos formando leitos. Neste caso, é indispensável considerar-se a resistência dos cabos utilizados. Em sistemas de corrente impressa, deve-se levar em conta que a resistividade do solo, sendo muito mais alta do que a resistividade da água do mar, a resistência total do circuito de proteção assume valor considerável. Em

consequência disto, é indispensável o estudo de cada instalação, de modo a se ter o circuito de resistência mais conveniente. Isto implica no número de anodos, e no seu espaçamento, e na bitola dos cabos. Quanto maior a resistência do circuito de proteção, maior a quantidade de energia consumida para se injetar corrente de uma determinada intensidade.

Quando se projetam leitos, uma variável importante é o espaçamento entre anodo. Quanto maior o espaçamento, menor será a interferência de uns sobre os outros e consequentemente mais baixa será a resistência total. Do ponto de vista econômico, o espaçamento tem limites a partir dos quais já não compensa aumentá-lo. Se, por um lado, ele permite diminuição na resistência do leito, por outro ele implica em maior investimento, tanto em material quanto em instalação.

Nos itens anteriores, foram abordados os aspectos econômicos relacionados com o projeto e instalação dos sistemas de proteção catódica. Além destes, é imprescindível a consideração dos seguintes tópicos.

3.4.1 - Custo de Operação

Nos sistemas galvânicos, o custo de operação está implícito no dispêndio com o material, tendo em vista que a energia liberada resulta da dissolução eletroquímica do anodo.

Nos sistemas de corrente impressa, deve-se considerar o consumo de energia elétrica que alimenta os retificadores, ou o combustível consumido para gerar a energia necessária.

3.4.2 - Custo de Inspeção

O custo de inspeção nos sistemas galvânicos é extremamente reduzido e limita-se praticamente a medição de potencial. Excetua-se o caso de anodos instalados em estruturas marítimas, particularmente as plataformas de produção de petróleo no mar, trabalho este que é muito dispendioso,

principalmente por requerer atividades de mergulho e usa de instrumental sofisticado, tais como circuito fechado de televisão e veículos submarinos de controle remoto.

Quando se trata de sistemas de corrente impressa, a inspeção limita-se a uma vistoria periódica dos equipamentos para a verificação de suas condições gerais. Normalmente esta inspeção é feita por ocasião das medições de potencial, o que é feito de forma rotineira para o controle das condições de proteção das estruturas. Assim, o seu custo consiste na apropriação dos respectivos gastos.

3.4.3 - Custo de Manutenção

O custo de manutenção dos sistemas galvânicos é geralmente muito baixo, incidindo praticamente no caso de deficiências de projeto, ou de material ou ainda após o seu esperado consumo quando se torna necessária à instalação de novos anodos.

Quanto aos sistemas de corrente impressa, os dispêndios de manutenção incidem principalmente nos retificadores como resultado da deterioração de fusíveis, das colunas retificadoras e outros dispositivos. Além disso, há possibilidade de deterioração ou mesmo danos no isolamento dos cabos positivos, o que provoca a sua degola em curto prazo. Em geral, o custo de manutenção destes itens é pequeno e somente em casos excepcionais pode ocorrer despesas ponderáveis.

3.4.4 - Influência das condições do revestimento do casco sobre as condições de operação do sistema de proteção catódica.

As condições de proteção catódica do casco do navio são extremamente influenciadas pela qualidade e condições do revestimento protetor

aplicado, sabendo-se que, quanto melhor as suas características protetoras,

mais fácil se torna a distribuição da corrente nas superfícies a serem protegidas e mais econômico fica o sistema de proteção catódica, em função da menor quantidade de corrente requerida para a obtenção dos potenciais mínimos de polarização. Com o auxílio de um sistema de proteção catódica bem dimensionado, consegue-se proteção integral do aço mesmo sem a aplicação de qualquer revestimento, mas a condição de maior economia é obtida mediante a aplicação de um bom esquema de revestimento complementado com proteção catódica. Entende-se como um bom esquema de revestimento, para o caso dos cascos de embarcações, a aplicação de tintas de boa qualidade (as tintas à base de epóxi estão sendo muito utilizadas, com excelentes resultados, nos últimos anos), de forma correta, sendo que o preparo da superfície influi grandemente nos resultados obtidos. (IEC, 1981).

Assim sendo, a aplicação de um bom revestimento no casco (200 μm de tinta à base de epóxi e 75 μm de tinta "antifouling") permite diminuir a densidade de corrente necessária para a proteção catódica desde valores tão altos quanto 250mA/m2 (aço nu) até valores tão baixos quanto 1,8mA/m2 (revestimento novo, bem aplicado). (IEC, 1981).

Com relação as incrustrações de organismos marinhos na superfície do casco, extremamente prejudiciais às condições de operação do navio devido ao atrito a que introduzem, as experiências mostram que o cloro gerado nas superfícies dos anodos é suficiente para evitar o seu aparecimento apenas nas imediações dos mesmos, não atuando nas incrustrações do restante do casco, uma vez que o cloro se dissolve na água do mar. Por esta razão, o revestimento "antifouling" normalmente utilizado não pode ser dispensado para os cascos, mesmo com proteção catódica. (IEC, 1981).

3.4.5 - Influência das condições de operação do sistema de proteção catódica sobre as condições do revestimento.

As experiências demonstram que para o caso das superfícies do casco, potenciais de superproteção causam efeitos indesejáveis no

revestimento e por isso mesmo devem ser evitados. (IEC, 1981).

A liberação do hidrogênio na superfície do metal, ao atingir determinados valores, que podem ser controlados pelos potenciais casco/água, provocam empolamento e eventual remoção da película de tinta. (IEC, 1981).

Assim sendo, tanto os sistemas galvânicos quanto os sistemas por corrente impressa devem ser dimensionados e/ou controlados de tal maneira que os potenciais de superproteção não sejam atingidos. (IEC, 1981).

Os valores desses potenciais dependem do tipo de revestimento utilizado, recomenda-se, para o caso das embarcações, que os potenciais da Tabela 3.9 não sejam alcançados. (IEC, 1981).

Revestimento	Volts (Ag/AgCl)
A óleo	-0,8 a -1,0
Alumínio (betuminoso)	-1,1
Borracha clorada	-1,1
Vinil	-1,1 a -1,2
Coal-tar/epóxi	-1,6
Epóxi	- 2,0

Tabela 3.9 - Potenciais casco/água a partir dos quais começam a aparecer problemas de empolamento no revestimento. (IEC, 1981).

Pelo que foi exposto, conclui-se que a proteção catódica, aplicada em complementação aos revestimentos protetores, constitui-se no único meio eficiente para a garantia das condições de proteção contra a corrosão dos cascos das embarcações. (IEC, 1981).

Para o caso específico das superfícies externas do casco, a proteção catódica, bem controlada, além de garantir a ausência de corrosão, contribui para a manutenção de superfícies lisas, sem rugosidades nas chapas e no revestimento, permitindo o melhor desempenho do navio com o mínimo consumo de combustível. (IEC, 1981).

Todas essas instalações representam investimentos vultosos que

exigem durabilidade e resistência à corrosão que justifiquem os valores investidos e evitem acidentes com danos materiais incalculáveis ou danos pessoais irreparáveis.

CONCLUSÃO

Com a utilização da proteção catódica consegue-se manter essas instalações metálicas completamente livres da corrosão por tempo indeterminado, mesmo que não seja aplicado sobre suas superfícies nenhum tipo de revestimento e que as condições agressivas do meio (solo, água ou outro eletrólito) sejam extremamente severas. A grande virtude dessa técnica é permitir o controle seguro da corrosão em instalações que, por estarem enterradas ou imersas, não podem ser inspecionadas ou revestidas periodicamente, como acontece com as estruturas metálicas aéreas. (GENTIL, 2008).

Embora a proteção catódica possa ser utilizada com eficiência para a proteção de estruturas metálicas completamente nuas, *sua aplicação* toma-se extremamente *econômica* e mais simples quando as *superfícies* a *proteger são previamente revestidas. Sua* finalidade, nesses casos, consiste em complementar a "ação protetora dos revestimentos que, por melhores e mais bem aplicados que sejam, sempre contêm poros, falhas e se tornam deficientes com o passar do tempo. A proteção catódica e o revestimento são, assim, aliados importantes que, de maneira econômica e segura, garantem ao longo dos anos a integridade das estruturas metálicas ou submersas que representam um patrimônio valioso. (GENTIL, 2008).

O mecanismo de funcionamento da proteção catódica é extremamente simples, embora a sua aplicação, na prática, exija bastante experiência por parte do projetista e do instalador do sistema. (GENTIL, 2008).

O processo corrosivo de uma estrutura metálica enterrada ou submersa se caracteriza sempre pelo aparecimento de áreas anódicas e catódicas na superfície do material metálico, com a consequente ocorrência de um fluxo de corrente elétrica no sentido convencional, das áreas anódicas para

as áreas catódicas através do eletrólito, sendo o retorno dessa corrente elétrica

realizado por intermédio do contato metálico entre essas regiões. A ocorrência dessas áreas de potenciais diferentes ao longo de uma tubulação de aço ou de uma chapa metálica mergulhada em um eletrólito, como o solo ou a água, tem sua explicação nas variações de composição química do metal, na presença de inclusões não-metálicas, nas tensões internas diferentes causadas pelos processos de conformação e soldagem do material metálico etc. (GENTIL, 2008).

Pela natureza eletroquímica da corrosão verifica-se que há um fluxo de corrente através do eletrólito e do metal, de tal maneira que os cátions saem do anodo para a solução ao mesmo tempo em que os elétrons se dirigem do anodo para o catodo seguindo o circuito metálico.

A taxa de corrosão depende, então, da intensidade da corrente que flui no sistema, dependendo essa intensidade da força eletromotriz total da pilha formada e das várias resistências ôhmicas e não-ôhmicas do circuito.

Proteger catodicamente uma estrutura significa eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico. Como conseqüência, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixa de existir e a corrosão é totalmente eliminada. (GENTIL, 2008).

BIBLIOGRAFIA

ABNT NBR 6181/1980 - Classificação de meios corrosivos com vistas à seleção de sistemas de pintura. Classificação. 7p.

ABNT NBR 8478/1984 - Proteção catódica por corrente impressa de embarcações. Procedimento. 10p.

ABNT NBR 9244/1986 - Inspeção de anodos inertes para proteção catódica. Procedimento. 5p

ABNT NBR 10742/1989 - Inspeção de anodos galvânicos para proteção catódica. Procedimento. 8p.

ABNT NBR 10475/1988 - Eletrodo de referência de cobre / sulfato de cobre, para proteção catódica - instalação permanene. Padronização. 2p.

AKIMOV, G. V. Théorie et Méthodes d'Essais de la Corrosion des Métaux. Dunod, Paris, 1957.

ALVAREZ, ILDELFONSO. Aspectos Economics del control de la Corrosion. Buenos Aires, I.A.P, 1978.

CIAA – 117/010 – Sistema de Proteção Catódica e Degaussing, "Centro de Instrução Almirante Alexandrino, Rio de Janeiro, 2002

"Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States", Materials Performance, July 2002, Supplemen.

DUTRA, A. C. & NUNES, L.P. – Proteção Catódica - Técnica de Combate à Corrosão Rio de Janeiro:JR Editora Técnica, 1987

FERREIRA, Prof. Everaldo -– Disciplina de Ciência e Tecnologia dos Materiais -

FONTANA, M. G. Corrosion Engineering, 3rd. ed., McGraw-Hill, Ny, 1986.

GENTIL, Vicente – Corrosão 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

IEC – Proteção Catódica 2ª Ed. Rio de Janeiro, 1981

LOROSA, Marco Antonio – Como Produzir uma monografia Passo a Passo... Siga o mapa da mina...7ª Ed. Rio de Janeiro: Wak, 2008.

NUNES, Laerce de Paula – Fundamentos de resistência à corrosão. – Rio de Janeiro: Interciência: IBP: ABRACO, 2007

“ Pintura industrial com tintas líquidas WEG” Apostila TL DT

POURBAIX, M. Atlas d’Équilibre Électrochimics. Gauthier-Villars, Paris 1963.

POURBAIX, M. Leçons em Corrosion Électroquimique, CEBELCOR, Bruxelas, 1975.

TOMASHOV, n.d. Theory of Corrosion and Protection of Metals. The Macmillan Company, New York, 1966.

*www.**macaeoffshore**.com.br/revista/index.asp?*

GLOSSÁRIO

0

Adsorvido é específica e é empregado na separação de misturas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico

Custos - custos diretos: são aqueles facilmente relacionáveis às unidades produzidas;

- custos indiretos: são os gastos que não podem ser alocados objetivamente aos produtos ou atividade operacional; a sua apropriação depende da aplicação de critérios de rateio;

- custos diretos intangíveis:

Eficiência A eficiência representa uma medida segundo a qual os recursos são convertidos em resultados de forma mais econômica

Embarcação Qualquer construção que se destina à navegação marítima, fluvial ou lacustre. A embarcação é um navio, barco ou qualquer flutuante destinado à navegação. Sujeita à inscrição no órgão de autorização marítima e suscetível ou não de se locomover na água, por meios próprios ou não, transportando e/ou abrigando pessoas e/ou cargas. Incluem-se nesta definição as plataformas habitadas constituídas de instalação ou estrutura, fixa ou móvel. Definição dada no site www.portossempapel.gov.vr/sep/glossário/termo92 (portal de Informações portuárias)

Litígios são as pendências pertinentes a uma ação. São as discordâncias entre as partes (autor e réu) que compõem um processo judicial. Normalmente, se discutem litígios nas áreas de direito do trabalho e direito civil

Lucros cessantes são prejuízos causados pela interrupção de qualquer das atividades de uma empresa. Por exemplo, não vender um produto por falta no estoque, uma máquina que deixa de produzir, um acidente na linha de produção, etc

obras vivas parte submersa do casco de uma embarcação

Solvatado “envolvido”; no caso da água “hidratada”

Superestrutura Construção feita sobre o convés principal, estendendo-se ou não de um a outro bordo e cuja cobertura é, em geral, ainda um convés

Produto Interno Bruto O (PIB) representa a soma (em valores monetários) de todos os bens e serviços finais produzidos numa determinada região (quer seja, países, estados, cidades), durante um período determinado (mês, trimestre, ano, etc). O PIB é um dos indicadores mais utilizados na macroeconomia com o objetivo de mensurar a atividade econômica de uma região.

Na contagem do PIB, considera-se apenas bens e serviços finais, excluindo da conta todos os bens de consumo de intermediário (insumos). Isso é feito com o intuito de evitar o problema da *dupla contagem*, quando valores gerados na cadeia de produção aparecem contados duas vezes na soma do PIB.

Produto Nacional Bruto O (PNB) é uma expressão monetária dos bens e serviços produzidos por fatores de produção nacionais, independentemente do território econômico.

A metodologia utilizada pelo Banco Mundial para medir o PNB dos países é baseada no método de conversão monetária Atlas, que atenua as flutuações cambiais ao utilizar uma média dos últimos 3 anos.

Renda Líquida Enviada ao Exterior

A (RLEE) diz respeito à diferença entre o pagamento pelo uso de fatores de produção estrangeiros utilizados internamente e o pagamento recebido pelo uso de fatores nacionais no exterior. De maneira simplificada, tem-se que Renda Líquida Enviada ao Exterior = Renda Enviada ao Exterior - Renda Recebida do Exterior

Na prática, países cujas empresas apresentam alto grau de internacionalização e pouca presença de empresas estrangeiras em seu território tendem a ter resultado negativo na Renda Líquida Enviada ao Exterior, uma vez que, em princípio, esses países recebem mais renda do exterior do que enviam. Por outro lado, países com elevada presença de empresas estrangeiras e cujas companhias nacionais são pouco internacionalizadas tendem a ser exportadoras de renda, tendo resultado da RLEE positivo.

A Renda Líquida Enviada ao Exterior é incluída no cálculo do Produto Nacional Bruto, uma vez que esse é o resultado de todas as riquezas produzidas pelos fatores de produção nacionais, independente de onde estão localizados.

Renda Líquida Recebida do Exterior

A RLRE é a Renda Líquida Recebida do Exterior (quando as rendas recebidas superam as enviadas)

= PIB + RLRE
= PIB − RLEE
= PIB + "total de rendas recebidas do exterior" - "total de rendas enviadas ao exterior"

ANEXOS

INDICES DOS ANEXOS

Anexo 1 – Manutenção em dia pode prevenir prejuízos em embarcações

Anexo 2 – Norman 23/DPC

Anexo 3 – Danos a Corrosão

Anexo 4 - Avaliação da proteção catódica de estruturas Metálicas por simulação numérica

Anexo 5 - Inspeção submarina: perspectivas e avanços

ANEXO 1

Manutenção em dia pode prevenir prejuízos em embarcações

Com 83 anos de mercado, a Renner Protective Coatings possui uma linha extensa de produtos para o segmento naval. A corrosão é um processo capaz de gerar sérios prejuízos e, no caso de embarcações, pode, inclusive, colocar em risco a vida das pessoas porque, além do casco, outras peças podem sofrer a ação da maresia. É preciso estar sempre atento e escolher os produtos adequados para combater a depreciação. De acordo com especialistas, o custo de manutenção preventiva de uma embarcação pode representar menos de 10% do valor de reparos maiores. Há produtos no mercado que possibilitam prolongar a vida útil de todos os tipos de barcos e embarcações, reduzindo custos com mão-de-obra e materiais.

O Gerente Técnico & Produtos da Renner Protective Coatings, Adauto Riva, indica a manutenção da pintura para barcos de pequeno porte em duas situações: abaixo e acima da linha d'água. Abaixo da linha d'água, deve-se considerar o grau de atividade da embarcação e se existe muito dano mecânico. "Quanto maior a quantidade de dias em atividade do barco, menor o risco de incrustações de flora e fauna marinhas, e se o nível de dano mecânico por arraste for pequeno, pode-se ter um período de até 2 anos de intervalo de repintura. Se a situação real não é esta, então o intervalo é reduzido para 6 meses." Para acima da linha d'água, a repintura deve acontecer em média a cada dois anos.

É preciso muita atenção na escolha do produto. Cada superfície tem suas peculiaridades, que devem ser respeitadas. Para fibra de vidro, o especialista da Renner Protective Coatings sugere o uso do produto Revran PAA 540 como fundo. Para barcos de aço, a sugestão é a utilização do Oxibar DFC 707 como fundo e intermediário. Ambos os produtos podem ser usados para todo o barco. "Esses revestimentos inibem o processo de corrosão e garantem proteção eficaz por mais tempo", diz Riva.

Para barcos de madeira, acima da linha d'água, a indicação é o produto Rekomar PSD 510. Para abaixo da linha d'água, como fundo, o Rekotar DHS 220 garante a proteção. Recomenda-se ainda a aplicação de um selador, como o Revran TTF 527 ou Rekotar DVI 288. Para acabamento, aplicar o Rekomar FBR 600 e o Rethane DHG 652, que formam uma camada extra de proteção com perfeito acabamento. Os anti-incrustantes Rekomar AF Tropical e Supermarine AF IONEX 094 também são destaque da Renner.

Além de escolher os produtos ideais, são necessários cuidados específicos na aplicação. O clima também pode prejudicar a aparência do barco e até mesmo o trabalho do profissional. "Se a umidade estiver acima de 85% durante a aplicação e a secagem da tinta, pode-se ter fosqueamento, que interfere na aderência da tinta aplicada." O especialista destaca ainda os problemas com a mudança de temperatura. "Se a temperatura da superfície estiver acima de 50ºC, pode-se ter dificuldade de aplicação, bolhas, pobre alastramento no acabamento, overspray, dentre outros defeitos de pintura que podem alterar a aparência do revestimento. No caso de temperaturas ambientes abaixo de 15ºC, a cura de tintas epóxi fica comprometida, pois quanto menor a temperatura pior a secagem das tintas."

QUI, 28 DE OUTUBRO DE 2010 15:06 **ALINE VONSOVICZ** NOTÍCIAS – DEMAIS

ANEXO 2

Norman 23/DPC

.... As incrustações nos cascos das embarcações passaram a ser estudadas com mais atenção com o avanço da tecnologia dos transportes marítimos, decorrente do desenvolvimento comercial, da demanda de mercado e da conseqüente dependência crescente dos países, das exportações e importações realizadas por via marítima.
Começou-se a verificar, então, a interferência dessas incrustações na eficiência das embarcações. Percebeu-se que os problemas causados pelas incrustações eram consideráveis:
a) as incrustações na área submersa do casco (obras-vivas) resultam em rugosidades, que aumentam o atrito do casco com a massa líquida, resultando em perda de velocidade;
b) conseqüentemente, ocorre maior consumo de combustível;
c) bloqueiam as caixas de mar, dificultando a refrigeração dos motores;
d) geram a necessidade de docagens com maior freqüência, para limpeza do casco; e
e) provocam a ocorrência de ruídos e vibrações prejudiciais à estrutura, aos propulsores e aos equipamentos da embarcação.
Por causa desses problemas foram desenvolvidas tintas especiais, no âmbito do sistema de pintura, com a finalidade de minimizar a fixação de incrustações nas obras-vivas, chamado genericamente antifouling (sistema anti-incrustante).

2 - PROPÓSITO

À luz da Convenção AFS e das normas emanadas pela IMO, esta NORMAM tem como propósito estabelecer procedimentos referentes ao controle do uso de Sistemas Antiincrustantes danosos ao meio ambiente marinho ou à saúde humana, de caráter obrigatório, para as embarcações brasileiras cujas obras vivas necessitam ser pintadas com Sistemas Antiincrustantes e para as embarcações estrangeiras que docarem no Brasil para pintura das obras vivas, ou que forem afretadas em regime de AIT (Atestado de Inscrição Temporária).

À medida em que novos métodos para Vistoria, Inspeção e Análise forem desenvolvidos, assim como novos Sistemas Antiincrustantes nocivos ao meio ambiente marinho forem identificados, esta NORMAM será complementada e aperfeiçoada, a fim de atender às novas situações.

ANEXO 3

Danos a Corrosão

Articulando

Os danos da corrosão

Com o preço do barril de petróleo rompendo barreiras um dia após o outro, torna-se cada vez mais viável a exploração em lugares antes considerados inviáveis do ponto de vista econômico. A maior parte desses lugares encontra-se em águas profundas, como as do Pólo Norte e os campos que a Petrobras vem encontrando abaixo das camadas de sal.

O problema é que a exploração de petróleo no mar sempre foi vista como de alto potencial de degradação do meio ambiente. Por esse motivo, ela é tabu mesmo nos EUA, situação que o governo Bush vem tentando reverter em seu final de mandato. Na origem da preocupação estão os vazamentos de petróleo, que são, na maioria dos casos, causados pela corrosão.

Um quinto da produção mundial de aço é destinada a repor perdas causadas pela corrosão. E essa é apenas a ponta de um iceberg que representa o impacto desse problema na economia. Desde 1949, os EUA estudam esse problema por uma ótica econômica. Mas foi apenas com o início do movimento ecológico, nos anos 1970, que essa começou a ser uma preocupação mundial.

Em 2001, a CC Technologies Laboratories, a Nace International, conhecida como a Sociedade da Corrosão, e o Federal Highway (FHWA), que administra as rodovias norte-americanas, conduziram um estudo mais completo sobre o impacto da corrosão na economia dos EUA. A conclusão só reforçou a suspeita de que a corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria. Só naquele país os gastos associados à corrosão consumiam, há dez anos, cerca de 3% PIB, algo próximo de US$ 400 bilhões, em valores atuais.

De uma forma geral, os estudos em diferentes países têm chegado a conclusões parecidas, estimando custos variáveis entre 1% e 5% do PIB. No Brasil, os gastos podem chegar a cerca de US$ 10 bilhões, grande parte na indústria petrolífera. Quando não são causados por falha humana, os desastres ambientais que são os derramamentos de petróleo nos oceanos são, fatalmente, obra de estruturas comprometidas pela corrosão.

Além do componente ambiental, as companhias de petróleo podem ter grandes prejuízos financeiros causados pela corrosão. A British Petroleum, por exemplo, no primeiro trimestre do ano passado apresentou queda de 17% no seu lucro, na comparação com o primeiro trimestre de 2006, por causa da suspensão da exploração no campo de Prudhoe, no Alasca, após derramamentos ocorridos devido a problemas de corrosão.

Com a intensificação dos estudos sobre o assunto, a cada ano têm surgido novas técnicas para prever e evitar seus danos. Cientistas da Universidade do Arizona concluíram uma pesquisa que procura criar métodos para dar maior precisão e rapidez às estimativas sobre os riscos da corrosão em certos tipos de ligas metálicas.

Assim é possível desenvolver técnicas para se predizer por quanto tempo e sob quais condições essas ligas metálicas resistirão. Essas técnicas permitem a criação de uma espécie de "prazo de validade" das estruturas, um período além do qual elas deverão ser avaliadas com muito maior cuidado ou, no caso de operações muito críticas, como em usinas nucleares, simplesmente substituídas.

Hoje são usados diversos métodos para prevenir a corrosão, quase todos baseados em ações práticas da engenharia, como o controle do Ph das estruturas, a utilização de revestimentos protetores de materiais e o isolamento elétrico. Já existe tecnologia para fazer esse trabalho de maneira mais integrada e eficiente. E o Brasil, na dianteira da exploração de petróleo no mar, é pioneiro nessa tecnologia, tendo desenvolvido, no âmbito da Petrobras, um software que não existe em nenhum outro lugar do mundo.

Esse software é capaz de mapear plataformas e navios em 4D e de se antecipar à corrosão, prevendo a necessidade de reparos. E, como em tudo que envolve tecnologia, a tendência é que seu uso em larga escala transcenda a aplicação original para outros setores fortemente afetados pela corrosão, como parques industriais, e se traduza na diminuição dos custos em geral associados ao problema.

Duperron Marangon
é CEO e fundador da PhDsoft. Engenheiro naval formado pela Universidade de São Paulo (USP), mestre em engenharia oceânica pela COPPE-UFRJ e com MBA em E-Business pela COPPEAD-UFRJ, ele foi professor da Escola Politécnica da UFRJ durante 18 anos, ministrando as cadeiras de Manutenção, Construção Naval e Compósitos e Soldagem. Durante anos, prestou consultoria para empresas como Petrobras, Vale e American Bureau of Shipping (ABS), entre outras, além da Marinha do Brasil.

ANEXO 4

AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CATÓDICA DE ESTRUTURAS METÁLICAS POR SIMULAÇÃO NUMÉRICA

José Claudio de Faria Telles (1), José Antonio Fontes Santiago (1),
Simone Louise Delarue Cezar Brasil (2), Henrique Osório Santos (3)
(1) Programa de Engenharia Civil / COPPE / UFRJ
(2) Escola de Química / UFRJ
(3) SACOR Siderotécnica S/A

2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás

Resumo

A corrosão representa um elevado custo na indústria do petróleo. Os processos corrosivos devem ser combatidos de forma a se manter a integridade destas estruturas e, neste sentido, a proteção catódica desempenha um papel relevante. Esta técnica é amplamente utilizada no combate à corrosão de estruturas metálicas submersas e enterradas, tais como dutos, plataformas offshore e árvores de natal molhadas.

Atualmente, projetos de sistemas de proteção catódica contam com o auxílio de simulação computacional que, devido à sua generalidade e precisão, muito contribui para o aumento da confiabilidade e redução de custos. A técnica computacional utilizada permite a análise de problemas bidimensionais, axissimétricos e tridimensionais, que são matematicamente descritos pela equação de Laplace, através do cálculo da distribuição de potencial eletroquímico e densidade de corrente sobre a interface estrutura metálica/eletrólito. Isto permite definir a configuração mais apropriada para os sistemas de proteção catódica, incluindo posicionamento de anodos e corrente necessária para manter o potencial em nível de proteção ao longo de toda a estrutura, bem como definir as áreas críticas para inspeção, no caso de estruturas já em uso.

.....
....

Neste trabalho são apresentados, em forma gráfica, os resultados de simulações de regiões bidimensionais e a simulação tridimensional de um navio-plataforma.

Seguindo a tendência mundial observada em diversos campos da engenharia, a aplicação de programas computacionais na análise de sistemas de proteção catódica tem sido cada vez mais freqüente. Atualmente existem diversos programas computacionais, de diferentes graus de complexidade, utilizados como ferramenta útil no estudo de sistemas de proteção catódica.

Além das aplicações tradicionais de aquisição e armazenamento de dados, o uso de computadores na avaliação de sistemas de proteção catódica pode reduzir custos através da otimização de projetos e determinação de áreas críticas para inspeção.

A grande aplicação de programas computacionais neste tipo de problema se baseia na determinação da distribuição do potencial e da densidade de corrente na superfície de estruturas, tais como plataformas offshore, tubulações enterradas, tanques de armazenamento, navios, entre outros. Esta é uma grande vantagem da simulação numérica em relação aos métodos usuais de projeto que consistem na aplicação de uma série de fórmulas empíricas que não consideram as irregularidades geométricas do sistema e as variações da densidade de corrente e do potencial ao Esta limitação provoca, em certos casos, a superproteção de algumas regiões para garantir a proteção de outras o que, além de elevar o custo do processo, pode causar reações indesejáveis na superfície. Isto impulsionou o desenvolvimento de técnicas numéricas para análise e otimização de projetos de proteção catódica em estruturas enterradas, levando em consideração as variações das condições do sistema.

Os três métodos numéricos mais utilizados neste tipo de análise são: Método das Diferenças Finitas, Método dos Elementos Finitos e Método dos Elementos de Contorno. Os Métodos das Diferenças Finitas e Elementos Finitos requerem a modelagem do volume do eletrólito para determinação da distribuição do potencial no meio. Levando em consideração que a distribuição do potencial na superfície é o objetivo primário e que a determinação de parâmetros no eletrólito somente faz aumentar tempo e custo da análise, bem como o arquivo de dados implementados, esta é uma desvantagem do uso destes métodos em sistemas de proteção catódica. Desta forma, o Método dos Elementos de Contorno, quando comparado aos demais métodos, é visto como o mais adequado na análise de sistemas de proteção catódica, já que somente o contorno do eletrólito é discretizado. De fato, a análise de sistemas de proteção catódica, visa a obtenção da distribuição de potencial e de densidade de corrente na superfície metálica da estrutura.

Para análise numérica de um determinado sistema, este deve ser dividido em elementos de tamanhos e formas variadas, em função da geometria e do método utilizado. Os elementos apresentam pontos, denominados nós funcionais, para os quais serão determinados os valores de densidade de corrente e de potencial. O sistema de equações através do qual são determinados os parâmetros do sistema, tem sua solução vinculada à aplicação de condições de contorno apropriadas, que podem ser: potencial prescrito, densidade de corrente prescrita ou ainda uma relação (linear ou nãolinear) entre potencial e densidade de corrente.

A análise de sistemas não-lineares requer a aplicação da curva de polarização como condição de contorno. Para que haja uma boa simulação do caso prático, as curvas de polarização devem simular, da melhor forma possível, as condições ambientais do meio onde a estrutura se encontra.

Estudos comparativos entre resultados experimentais e numéricos, obtidos através da aplicação do MEC, têm sido efetuados em diversos sistemas de proteção catódica, envolvendo análise bi ou tridimensional, sendo observada uma boa correlação entre os resultados.

ANEXO 5
FL1/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

Resumo

O objetivo do presente artigo é apresentar as possíveis alternativas para inspeção de cascos de navios do tipo FPSOs (do inglês "Floating, Production, Storage and Offloading") para garantir a integridade da estrutura, evitando danos materiais, desastres ambientais e até perda de vidas humanas, mostrando possíveis métodos existentes no mundo para realização dessas análises. Uma vez que a maior parte dos sistemas de inspeção de estruturas submarinas pertence a empresas multinacionais, as pesquisas de desenvolvimento de sistemas nacionais são apresentadas nesse trabalho.

Palavras-chave: Inspeção submarina. Sistemas automatizados. ROV; FPSOs.

Hoje, a Bacia de Campos é a maior região produtora de petróleo em águas profundas do mundo e do país. Perfurações na Bacia de Campos confirmaram a existência de acumulações de óleo em águas ultraprofundas, exigindo a reavaliação dos sistemas de produção atualmente utilizados, a fim de atender as novas exigências impostas pelas condições ambientais e características dos hidrocarbonetos encontrados.

Impulsionada a partir de 1970 pelas descobertas de campos gigantes em águas profundas e graças aos enormes avanços atingidos a partir de programas tecnológicos como Procap 1000, 2000, 3000, promovidos pela PETROBRAS, com o objetivo de desenvolver tecnologia para a produção de petróleo em águas profundas (até 1000 metros) e ultraprofundas, a empresa posicionou-se como líder mundial na tecnologia de produção de petróleo, atingindo o patamar de produção de mais de 1,5 milhões de barris de petróleo por dia ao final de 2002. Portanto, com base nos números atuais, podemos afirmar que a produção de petróleo no Brasil, pelo menos na próxima década, será governada por uma forte atividade alto mar.

O uso de unidades flutuantes tais como os FPSOs (Figura1) e FSO (do inglês "Floating, Storage and Offloading") para produção de óleo em águas profundas tem aumentado consideravelmente em volta do mundo, principalmente devido as suas características técnicas e econômicas. Só na Bacia de Campos existem quatorze unidades em operação atualmente e planos para instalação de outras em breve. Atualmente, há mais de 100 FPSOs em funcionamento ou em construção no mundo. Esta é a unidade de produção flutuante dominante e corresponde a cerca de 60% de todos os sistemas flutuantes de produção.

Geralmente, um FPSO/FSO é um navio petroleiro de casco simples que foi adequadamente convertido a fim de armazenar e produzir o óleo como uma unidade de flutuação estacionária. Depois que a operação é iniciada, o contínuo carregamento e descarregamento, as cargas de ondas variáveis, o ambiente marinho salino e outros efeitos fazem com que FPSO/FSO seja exposto a fadiga, degradação e processo corrosivo. Dessa forma, estas unidades devem ser periodicamente inspecionadas a fim de assegurar sua integridade estrutural, minimizando o risco para o ambiente e os trabalhadores.

Devido à dificuldade de docagem de um FPSO em um estaleiro e para evitar parada da produção, as inspeções são realizadas geralmente *offshore* (em mar), na própria localização. Essas inspeções interferem na produção (por exemplo, os tanques de óleo devem ser esvaziados) e são difíceis de executar (as paredes devem ser bem limpas). A inspeção de toda a unidade é um processo demorado e caro. O uso de mergulhadores para inspecionar visualmente a parte externa do casco pode não garantir que toda a superfície foi examinada.

FPSOs, normalmente, deve permanecer por mais de 20 anos na localização, operando em um ambiente complexo.

Algumas propriedades da água como: salinidade, temperatura, índice de oxigênio, nível de pH e composição química podem variar de acordo com a localização e profundidade de água. Também, a superfície interna do casco está exposta a um ambiente agressivo, devido a detritos como borra e areia que se depositam no interior dos tanques de carga.

ANEXO 5
FL2/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

Ambientes marinhos são reconhecidos por serem extremamente corrosivos para aços de média e baixa liga. Por razões econômicas, tais aços ainda são os materiais preferidos para estruturas da engenharia, tais como cascos de navios e estruturas *offshore*. Estatísticas para cascos de navio mostram que em torno de 90% das falhas em navios são atribuídas à corrosão, incluindo corrosão por fadiga. Para navios petroleiros e navios cargueiros já ocorreram inúmeros afundamentos e desastres ambientais atribuídos à falta de inspeções e cascos altamente corroídos.

A inspeção é uma parte importante no processo da gerência da integridade, como um meio de monitorar o desempenho da estrutura e assegurar sua segurança. Nos últimos anos ocorreram significantes desenvolvimentos na área de confiabilidade, baseados em planos de inspeção para estruturas complexas, tais como estruturas *offshore*. As consequências de falhas em estruturas *offshore* podem resultar em perda de vida humana, temporária perda da produção, impacto ambiental negativo ou até mesmo catastrófico colapso da estrutura. O uso de avançadas técnicas para a otimização das inspeções por ensaios não destrutivos são particularmente benéficas, dadas as consequências de possíveis falhas nessas estruturas.

Esse artigo apresenta um estudo das possíveis alternativas para inspeção automatizada de estruturas submarinas, tais como cascos de navio FPSO, assim como também as pesquisas e projetos nesta linha de desenvolvimento.

2 Inspeção de um FPSO

As unidades flutuantes de produção e armazenagem de petróleo são sujeitas a inspeções periódicas, a cada 60 meses, determinadas por sociedades classificadoras. Nestas inspeções o navio é docado em um estaleiro, onde é realizada uma limpeza do casco e posterior inspeção, conforme Figura 4. Esta operação acarreta em um grande custo para a empresa, não somente pela operação de limpeza e inspeção do casco, que geralmente é realizada por empresas contratadas, mas principalmente pela parada da produção da unidade.

Uma alternativa que tem sido utilizada com frequência, principalmente para inspecionar áreas localizadas, é o uso de inspeção por mergulhadores com a unidade em operação. No entanto, esta opção também não é adequada, pois constitui um trabalho altamente insalubre para o mergulhador, além de não garantir confiabilidade no ensaio. Desta forma, ambas as alternativas não são viáveis: enquanto uma reduz o resultado da produção, a outra pode implicar em uma inadequada avaliação das condições de integridade do casco e, consequentemente, subavaliações dos riscos de vazamento de óleo através de falhas estruturais decorrentes de corrosão, com todas as perdas inerentes a este tipo de ocorrência, tais como agressão ao meio ambiente, perdas financeiras por interrupção da produção, danos em relação à imagem da empresa e até mesmo perda de vidas humanas.

Empresas estrangeiras têm começado a utilizar veículos submarinos automatizados para realizar a inspeção dessas embarcações em serviço. Entretanto, este tipo de serviço tem um custo elevado e ainda não está disponível no Brasil. Verifica-se a aplicabilidade deste tipo de tecnologia em tarefas de limpeza, inspeção e manutenção em construções e estruturas, tais como cascos de navios e plataformas marítimas de exploração de petróleo. Dentre estes principais sistemas, pode-se citar:

2.1 Sistema Lamp Ray

O sistema Lamp Ray pertence à Imetrix. Imetrix é uma empresa americana especializada na fabricação e aplicação de sistemas avançados de inspeção e posicionamento submarino. Seus principais desenvolvimentos são: o sistema de inspeção de casco de navios, Lamp Ray; um veículo de operação remota, Talon; um sistema de posicionamento de veículos de operação remota com princípio acústico e Ambientes marinhos são reconhecidos por serem extremamente corrosivos para aços de média e baixa liga. Por razões econômicas, tais aços ainda são os materiais preferidos para estruturas da

ANEXO 5
FL3/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

um simulador inteligente para treinamento de operadores de veículo de operação remota. O Lamp Ray é um sistema autosuportado, facilmente transportável até o local onde se encontra ancorada a embarcação Ambientes marinhos são reconhecidos por serem extremamente corrosivos para aços de média e baixa liga. Por razões econômicas, tais aços ainda são os materiais preferidos para estruturas da que terá seu casco inspecionado. Os principais componentes do sistema Lamp Ray são: veículo de controle remoto com dispositivos de inspeção (visual, potencial eletroquímico, medição de espessura de revestimento e de chapa); sistema de posicionamento e navegação, que é instalado nos bordos da embarcação para fornecer as coordenadas espaciais necessárias à sua operação; sistema de lançamento e recolhimento do veículo, que consiste de um guincho elétrico apoiado em uma estrutura tubular; sistema de energia; estação de controle que consiste de computadores, monitores e manipulador, gravadores de vídeo, que suportam a operação do veículo, a configuração das ferramentas de inspeção e o armazenamento dos resultados.

Os dados adquiridos na inspeção são manipulados por programas de computador especialmente desenvolvidos para essa aplicação e que permitem a visualização global dos dados processados e consolidados na forma gráfica. Entre os aspectos positivos deste sistema pode-se citar: o veículo é de fácil operação e possui excelente manobrabilidade; as câmeras de vídeo do sistema apresentam uma excelente resolução, suficiente para atender aos requisitos necessários a uma inspeção visual remota detalhada; a quantidade de dados obtidos excede o mínimo exigido pelas Sociedades Classificadoras e as quantidades recomendadas nos procedimentos utilizados atualmente pela PETROBRAS.

Os aspectos negativos constatados são: o veículo não possui potência suficiente para utilização em ambiente *offshore*; o veículo não é robusto o suficiente para operação em ambiente *offshore*; é necessária a limpeza prévia do casco para a realização da inspeção.

2.2 Sistema MeasureMate

O MeasureMate é um sistema que executa uma varredura externa detalhada das chapas do fundo do casco de um navio, empregando um veículo operado remotamente. Foi desenvolvido pela empresa norueguesa Red Band. As medições nesse sistema são feitas com o navio ancorado, nas condições carregado ou lastreado. Os tanques não precisam estar limpos ou enquadrados às condições de segurança (isento de gases explosivos). A inspeção completa de um navio de 150.000 dwt (*Porte Bruto*) é realizada em 20 horas e o número de medições realizadas é 1.500 vezes maior que o requerido pelas sociedades classificadoras. Os resultados são apresentados em gráficos com padrão de cores similares aos do sistema Lamp Ray. Devido à extensa quantidade de dados armazenados é possível calcular facilmente a espessura média das chapas, com objetivo de realizar cálculos estruturais. O sistema MeasureMate é armazenado em um contêiner compacto para permitir seu transporte por avião até a locação do navio.

2.3 Sistema spectrum

Método de inspeção desenvolvido inicialmente com o nome de OCROV pelas empresas DNV- Det Norske Veritas e Oceaneering, especialmente para FPSOs, e hoje pertencente a uma terceira empresa norueguesa chamada ARGUS RTM. Trata-se de um veículo offshore operado remotamente para inspeção submarina da parte inferior dos cascos de navios de grande porte. Esse sistema permitiria realizar medições com rendimento de até 1m²/s. O sistema em desenvolvimento trabalha com uma nova metodologia de inspeção conhecida como medida de espessura por ressonância (do inglês *Ressonance Thickness Measuremen*t – RTM). O princípio básico desse novo método de medição, conhecido como ressonância de meia onda, já era conhecido há mais de 40 anos. No entanto, só teve a utilização

ANEXO 5
FL4/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

possibilitada nos dias atuais depois que um método inovador de análise de espectros de frequência acústica foi desenvolvido em conjunto pela empresa norueguesa DNV – Det Norske Veritas e Kongsberg Defence & Aerospace. Devido aos princípios físicos do método, não existe necessidade de remoção de produtos de corrosão ou de incrustações marinhas para realizar a inspeção. Os resultados das medições de espessura são apresentados em tempo real em gráficos 3D/2D e podem ser transferidos para outros *softwares* de análise, como o *Nauticus*, da DNV, transmitindo e recebendo sinal. O sistema de posicionamento do veículo é acústico e conhecido como SWAPS (*Shallow Water Acoustic Positioning System)* e o de controle baseado em realidade virtual é conhecido como MIMIC (*Modular Integrated Manmachine Interaction and Control*), que foi desenvolvido pela empresa Oceaneering, tradicional fabricante de Veículos de Operação Remota (ROV) da Noruega. O veículo em desenvolvimento permite varredura da parte submersa do casco de FPSOs durante operação *offshore* ou na etapa de conversão, resultando em redução da necessidade de docagem à seco.

2.4 Robô hexápode

Os robôs hexápodes (com seis patas) escaladores de superfícies ferromagnéticas são projetados, principalmente, para locomoção em superfícies com qualquer ângulo de inclinação, inclusive de ponta cabeça. O que determina a aplicação do mesmo são os sensores, que nesse caso serão exclusivos para inspeção de cascos de navios, podendo estender-se a plataformas marítimas, tanques de armazenamento com superfícies de aço etc. A Robotic Crust Crawler Design & Development e Lynxmotion Inc. são empresas Norte-Americanas que desenvolvem robôs hexápodes escaladores de superfícies ferromagnéticas. Existem algumas formas possíveis de se fixar um corpo em superfícies ferromagnéticas, porém, estudando as características de cada uma e também as possibilidades viáveis e funcionais para o fim desejado, escalar cascos de navios e plataformas de exploração petrolífera, algumas soluções são descartáveis pela complexidade de implementação ou então pela ineficiência. Entre os sistemas utilizados atualmente em robôs escaladores, um dos mais empregados em máquinas para inspeção de dutos de ar-condicionado, por exemplo, são ventosas de borracha com acionamento por eletroímãs. A Robotic Crust Crawler oferece o modelo HexCrawler HDATS (Heavy Duty all Terrain System), este consiste em um robô com três graus de liberdade fabricado em alumínio. A Lynxmotion possui o modelo Extreme Hexpod 3, o qual também é um robô com três graus de liberdade, porém de policarbonato.

São modelos bastante parecidos, que possuem características muito semelhantes. Os servo-motores são os mesmos para os dois modelos. Em relação ao peso, o HexCrawler pesa 2,608kg, o Lynxmotion 3,234kg. Quanto ao tamanho, para o HexCrawler e o Lynxmotion as medidas do robô são 50,6 x 30,48 x 15,24cm e 43,18 x 40,64 x 17,78cm, respectivamente.

2.5 Octopus da empresa Cybernetix

Cybernetix é uma empresa Francesa especialista em robótica, a qual desenvolveu um sistema de inspeção subaquática automatizado para limpeza e inspeção de casco de navio. O Octopus é um veículo com rodas capaz de inspecionar superfícies verticais, horizontais e inclinadas de aço por meio de seus potentes ímãs, conforme Figura 12. O sistema pode ser programado para seguir um caminho pré-determinado ou ser controlado remotamente, utilizando um joystick. Ao se deslocar ele pode limpar uma região de 40 cm de largura, usando um jato de água de alta pressão (em torno de 2500bar) no bico e alimentado por uma bomba de alta pressão, realizando essa limpeza. Ele também pode utilizar um pacote de vácuo para separação dos resíduos (pintura) de água, evitando a poluição sobre a área inspecionada. Este sistema pode cobrir mais de 150m/h quando utilizado para remoção de incrustação ou 90m/h quando

ANEXO 5
FL5/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

utilizado para remover pintura. Suas medidas são 1,1m de comprimento, 0,56m de largura e 0,46m de altura, e pesa 75kg. O sistema incorpora dois motores elétricos que proporcionam uma velocidade máxima linear de 0,3m/s. A rota programada pelo Octopus considera o estado de tinta e quantidade de incrustações marinhas no casco.

No Brasil ainda não existe nenhum sistema de inspeção automatizada de estruturas *offshore*. No entanto, existem alguns trabalhos de pesquisa em algumas universidades e centros de pesquisas com financiamentos, principalmente da PETROBRAS e da financiadora de projeto – FINEP. Entre estas principais pesquisas pode-se citar:

2.6 Veiculo de Empuxo Tracionado (VET)

O VET é um desenvolvimento do centro de pesquisa da PETROBRAS – CENPES e consiste de um equipamento para inspeção de baixo custo de aquisição, baixa complexidade operativa e de baixa manutenção, devido à simplicidade do sistema proposto, Figura 13. Foram retiradas do veículo todas as complexidades elétricas, hidráulicas e eletrônicas necessárias ao sistema de propulsão, assim como os dispositivos remotos, e substituído por cabos acionados por guinchos portáteis instalados nos dois bordos no convés da embarcação, diminuindo, assim, o custo, a complexidade da operação e da manutenção. Para a aderência ao casco, substituiu-se os sistemas motores ou magnéticos por empuxo, utilizando um tanque de ar instalado.

Um sistema de lastro possibilita a locomoção com certa facilidade sobre as incrustações marinhas, possibilitando a realização da maior parte das vistorias solicitadas pelas Sociedades Classificadoras sem a necessidade de limpeza prévia do casco. É importante lembrar que os veículos submarinos de controle remoto não podem substituir o mergulhador em serviços de maior complexidade como limpeza de caixas de mar, manutenção em turret em locais de difícil acesso ou de geometria complexa etc.

Nestes casos é indispensável a utilização do mergulhador, a não ser que os dispositivos tenham projetos específicos para este uso. A utilização do veículo se dará na inspeçãodas regiões dos tanques de carga, até a popa, ou seja, regiões de geometria simples. Além das vantagens mencionadas o sistema proposto tem a vantagem de ter uma plataforma praticamente livre para a adaptação de acessórios, devido a não utilização de equipamentos necessários à propulsão e à estabilidade, comuns na maioria dos veículos existentes. A força do empuxo dada numa plataforma estável permite ao sistema realizar com maior precisão trabalhos que exigem maior força, como a limpeza do casco.

2.7 Veículo de inspeção com roda magnética da COPPE/UFRJ

Este sistema de inspeção é composto por um veículo com oito rodas magnéticas para se fixar ao casco da embarcação e um aparato de ultrassom para realizar a avaliação da integridade do casco. A principal função deste veículo é deslocar um conjunto de sensores ultrassônicos sobre o casco do navio, com o objetivo de localizar defeitos na área inspecionada. Este sistema foi projetado para operar em profundidade máxima de 40m e é controlado por um cabo umbilical conectado ao computador. Seu peso é aproximadamente 170kg no ar e na água o peso é equilibrado pelo empuxo. O veículo tem dimensões de 1,7m de comprimento, 1m de largura e 0,5m de altura.

O sistema possui um chassis em alumínio, oferecendo suficiente flexibilidade para transpor irregularidades da superfície em inspeção, tais como cordões de solda. Oito rodas magnéticas mantém o sistema aderente ao casco durante a inspeção e sua força de atração foi testada experimentalmente. O veículo é movimentado sobre o casco do navio por dois motores controlados eletronicamente, cada um para quatro rodas. Câmeras foram também instaladas no veículo para auxiliar o operador durante a inspeção.

Além de controlar o movimento do sistema de inspeção, o computador é também

ANEXO 5
FL6/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

responsável pela aquisição dos dados. Todos os sinais ultrassônicos são registrados on-line no computador no formato A-Scan para uma possível checagem com imagens C-scan formadas pelo programa de controle. O método por ultrassom é baseado na medida do tempo de propagação de uma onda acústica emitida por um transdutor que percorre um meio líquido e reflete quando a onda encontra a superfície interna ou externa da chapa em inspeção. A distância entre o transdutor e a chapa pode ser obtida a partir sinal refletido pela parede interna da chapa e é usada para avaliar a corrosão interna. O tempo de vôo entre os ecos da parede externa e interna da chapa está relacionado à espessura da chapa e permite uma avaliação da corrosão externa.

2.8 ROV

Devido ao grande avanço tecnológico no campo da indústria naval e, consequentemente, aumento da profundidade de trabalho em ambientes subaquáticos, tornou-se inviável a exploração por meio de seres humanos. Por isso, equipamentos que operem remotamente sem necessidade de mergulhadores, como ROVs (*Remotely Operated Vehicle*), conectados e controlados de uma embarcação ou de uma plataforma através de um cabo chamado de umbilical, vêm sendo cada vez mais utilizados em operações submarinas, executando importantes tarefas na inspeção de equipamentos, tubulações e cabos submarinos. Com o aumento da profundidade, a exploração feita por mergulhadores tornou-se impossível devido à grande pressão em seu corpo, acima do normal, que comprometia sua saúde, podendo causar a morte, pois com esta coluna d'água é impossível a utilização de mergulhadores. O surgimento do ROV se deu a partir da necessidade de explorar o fundo do mar, e não há nenhum modo prático, seguro e economicamente possível, sem a utilização dessas ferramentas. Por outro lado, em um período de apenas 10 anos, o petróleo em mar brasileiro saiu de uma profundidade de 124m (águas rasas) para uma profundidade de 2000m de coluna d'água (águas ultraprofundas). Dessa forma, o uso de ferramentas automáticas para operar nestas profundidades, como ROVs, tornou-se imprescindível. Inicialmente, esse tipo de equipamento foi produzido para o desenvolvimento e crescimento da exploração de óleo e gás em águas profundas. Posteriormente, se viu necessário em áreas como: oceanografia, pesca, engenharia civil, segurança, entre outras, fazendo com que surgissem vários modelos, formas e tamanhos.

ROVs, veículos subaquáticos remotamente operados, é o nome mais comum e aceito para um robô que trabalha debaixo d'água. Eles são amarrados, ligados a um navio através de um cabo umbilical, pelo qual o robô recebe energia e comandos do operador, que se encontra em um contêiner no convés de um navio e transmite para o operador informações coletadas. Basicamente, os ROVs são equipados com câmeras de vídeo e luminárias, dependendo da sua utilização ele pode possuir, sonares, hidrofones, magnetômetros, e muitos sensores para medir variáveis, tais como: temperatura, classificação da água, nível de correnteza, além de máquinas fotográficas, manipuladores e braço cortante ou perfurador. A maioria dos ROV's são projetados para desempenhar uma função específica, determinando, assim, suas características físicas e estruturais. Os ROVs são constituídos de um módulo de flutuabilidade na parte superior e um chassi de liga metálica na parte inferior, promovendo, assim, a flutuação do equipamento. Esse módulo de flutuabilidade é feito de material de baixa densidade. O material de iluminação e os sensores são colocados na parte superior, e os componentes pesados na parte inferior, de tal forma que toda a carga seja bem distribuída, obedecendo ao centro de flutuação e ao centro de gravidade, fazendo com que haja uma boa estabilidade e equilíbrio. Os cabos são colocados dentro de tubulações cheias de óleo para proteção contra corrosão. Os propulsores são responsáveis pela movimentação do ROV. Câmera de vídeo, luzes e manipuladores são posicionados na parte frontal do ROV, eventualmente na parte traseira para ajudar em alguma manobra. Esse equipamento é muito utilizado na indústria de petróleo para realizar, entre outras atividades, a supervisão da montagem de equipamentos de exploração e produção em grandes profundidades.

Dentre algumas funções do ROV podemos citar a realização de tarefas típicas de grande

ANEXO 5
FL7/7
Inspeção submarina: perspectivas e avanços

Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 30, n. 2, p. 198-209, dez. 2009.
Antonio Alves Carvalho, Marcelo Cavalcante Pereira, Nadège Bouchonneau, José Alexandre Barbosa Farias e Jorge Luiz Farias Brito

destreza, tais como soldagem, posicionamento de um sensor de ensaios não destrutivospara inspeção de soldas em estruturas *offshore,* reparos nas soldas com defeito etc. Tais tarefas são realizadas com grande dificuldade por mergulhadores. A utilização de um sistema automático facilita a execução destas tarefas, além de ser absolutamente necessário para operações em águas profundas e ultraprofundas, onde não é possível a presença de mergulhadores. Mas recentemente este equipamento vem sendo avaliado na inspeção de casco de navios FPSOs. Embora já existam empresas no mundo que fornecem serviços de ROVs, no Brasil pesquisas para desenvolvimento de ROVs é assunto muito novo e se restringe a projetos financiados em algumas universidades. Entre esses projetos podemos citar:

A COPPE/UFRJ desenvolve um ROV para realizar inspeções em ambientes subaquáticos e para operar em profundidade de até 40 metros. Batizado pelo nome de LUMA, testes já estão sendo realizados com este sistema.

A UFBA construiu, com muita criatividade, utilizando tubos de PVC, um protótipo de ROV de baixo custo para operar em uma profundidade máxima de 30m. Desenvolvido pela Rede de Tecnologias Limpas – TECLIM/UFBA o protótipo é conhecido pelo nome GALATEA e tem a função de realizar monitoramento subaquático. Em busca de uma solução viável para os problemas de avaliação da integridade de estruturas marítimas, como casco de FPSOs, e para preservação do meio ambiente aquático, a Universidade de Fortaleza – UNIFOR em parceria com a empresa ARMTEC tecnologia em robótica e financiamento da FINEP e BNB está desenvolvendo um projeto de um Mini-ROV equipado com um braço robótico para operar em uma profundidade de 100m. Um primeiro protótipo já foi montado e os resultados são muito promissores.

3 Comentários finais

Estima-se que vazamentos em casco de navios petroleiros acontecem, em grande parte, por problema de corrosão, causando diversos impactos ambientais o qual demora muito tempo para a natureza reparar esse problema. Também é de conhecimento que a maioria destes acidentes ocorrem por falta de inspeção nos cascos ou por manutenção precária. A inspeção mais utilizada nos dias atuais ainda é a realizada por amostragem, utilizando megulhadores, o que não garante confiabilidade nos resultados. A docagem da unidade em um estaleiro também não é uma alternativa viável, uma vez que interfere diretamente no processo produtivo.A busca por um sistema de inspeção automatizado para casco de navios FPSOs, com a unidade em operação, tem motivado engenheiros e pesquisadores de vários países. Algumas empresas no mundo já desenvolveram sistemas para prestação de serviço de inspeção de cascos de FPSOs, no entanto, estes têm um alto custo e ainda não estão disponíveis no Brasil, principalmente devido à grande demanda. Para suprir esta carência a PETROBRAS e agências de fomento à pesquisa, como o CNPq e a FINEP, têm realizado investimentos em algumas universidades, com objetivo de desenvolver uma tecnologia nacional que seja capaz de realizar a inspeção de cascos de navio com o máximo de confiabilidade e o mínimo de interferência no processo produtivo.

ÍNDICE

RESUMO..... 05
METODOLOGIA..... 12
SUMÁRIO..... 13
INTRODUÇÃO..... 14

CAPÍTULO I 15

PROBLEMA ASSOCIADO A CORROSÃO..... 15
1.1 – Problemas associados ao custo da corrosão 15
1.1.1 – Conservação de reservas minerais 21
1.1.2 – Considerações energéticas..... 22
1.2 – Em que consiste a corrosão?..... 24
1.3 – Como se classificam os processos de corrosão?..... 24
1.3.1 –Como se Processa a corrosão eletroquímica?..... 25
1.3.2—Processos da corrosão química..... 26
1.4 – Como se define o potencial do eletrodo?..... 26
1.4.1– Comportamento de um metal em soluções eletrolíticas..... 27
1.4.2 - Potencial do Eletrodo Padrão 29
1.4.2.1 – Eletrodo de Referência (ER) 30
1.4.2.2 – Sinal de potencial – Tabela de potenciais de eletrodo.. 32
1.4.3 – Limitações no uso da Tabela de Potenciais..... 34
1.4.3.1 – Equação de Nerst..... 37
1.4.4 – Diagramas de Pourbax 38
1.4.5 – Potenciais de eletrodos irreversíveis..... 44
1.4.6 – Tabelas Práticas..... 46
1.4.7 – Espontaneidade das reações de corrosão..... 48
1.4.8 – Previsão de reações de oxirredução 53
1.5 – Polarização..... 57
1.5.1 – Causas de polarização 59
1.5.2 – Ensaios de polarização 60
1.6 – O que são pilhas eletroquímicas..... 63
1.6.1 – Considerações gerais..... 63
1.6.2 – Tipos de Pilhas..... 65
1.6.2.1 - Pilhas de eletrodos metálicos diferentes..... 66
1.6.2.2 – Pilha de concentração..... 70
1.6.2.3 – Pilhas de Temperatura Diferente 73
1.6.2.4– Pilha Eletrolítica 74
1.7 – Principais formas de corrosão..... 78
1.7.1 – Morfologia 79
1.7.2 – Causas ou Mecanismos..... 80
1.7.3 – Os Fatores Mecânicos 82
1.7.4 – Meios corrosivos..... 83

1.7.5 – Localização do ataque..... 85
1.8 – Conclusão..... 85

CAPÍTULO II..... ..86

MÉTODOS DE COMBATE À CORROSÃO..... 86
2.1 – Métodos que melhoram a resistência a corrosão..... 86
2.1.1 - Revestimentos..... 86
2.1.2 – Inibidores de corrosão..... 86
2.1.3 – Técnicas de modificação do meio corrosivo..... 87
2.1.4 - Proteção Catódica..... 87
2.1.5 – Proteção Anódica..... 88
2.1.6 – Controle de corrosão na Fase de Projeto..... 89
2.1.6.1 – Práticas de projetos..... 90
2.1.6.2 – Métodos de proteção anticorrosiva na Fase de Projeto. 92
2.1.7 – Conclusão..... 93

CAPÍTULO III ..94

PROTEÇÃO CATÓDICA DE EMBARCAÇÕES..... 94
3.1 – Generalidades..... 94
3.1.1 – Reações anódicas..... 96
3.1.2 – Reações catódicas..... 96
3.1.3 – Corrente de corrosão..... 96
3.1.4 – Corrente de proteção catódica..... 97
3.1.5 – Métodos de proteção catódica..... 99
3.1.6 – Considerações sobre o dimensionamento do sistema de proteção catódica 101
3.1.6.1 – Seleção do tipo de proteção..... 103
3.1.6.2 – Cálculo da corrente de proteção 103
3.1.7 – Instrumentos..... 106
3.1.8 – Aplicações dos Sistemas de Proteção Vatódica no Brasil..... 108
3.2 – Análise de Proteção Catódica Galvânica..... 109
3.2.1 – Dimensionamento de sistemas galvânicos..... 111
3.2.2 – Distribuição e fixação dos anodos galvânicos..... 118
3.2.3 – Exemplo de Discriminação de Serviço..... 118
3.3 – Análise de Proteção Catódica por corrente impressa..... 121
3.3.1 – Generalidades..... 125
3.3.2 – Descrição do Sistema .de proteção catódica por corrente impressa 126
3.3.3 – Instalações típicas do sistema 127
3.3.3.1 – Equipamentos de controle..... 127
3.3.4 – Cálculos utilizados para sistemas de proteção catódica por corrente impressa 129
3.3.5 – A seleção dos anodos inertes 130
3.3.6 – Escolha do arranjo e disposição do anodo..... 132
3.3.7 – Cálculo de vida dos anodos inertes 132

3.3.8 – Distribuição e Fixação dos Reificadores/Anodos Inertes..... 132
3.3.9 – Localização dos eletrodos de referência..... 132
3.3.10 – Instruções de Operação do Sistema 134
3.3.10.1 – Monitoração de potenciais 136
3.3.11 – Manutenção Preditiva e Corretiva..... 138
3.3.12 – Conclusão 138
3.4 – Comparativo entre a Proteção Catódica Galvânica e por Corrente Impressa, sua Eficiência e Custo..... 140
3.4.1 – Custo de Operação..... 143
3.4.2 – Custo de Inspeção..... 143
3.4.3 – Custo de Manutenção..... 144
3.4.4 – Influência das condições do revestimento do casco sobre as condições de operação do Sistema de Proteção Catódica..... 144
3.4.5 – Influência das Condições de operação do sistema de proteção catódica sobre as condições de revestimento..... 145
CONCLUSÃO..... 148
BIBLIOGRAFIA..... 150
GLOSSÁRIO..... 152
ANEXOS..... 155

FOLHA DE AVALIAÇÃO

Nome da Instituição: **UNIVERSIDADE CÂNDIDO MENDES**

INSTITUTO A VEZ DO MESTRE

Título da monografia:

ANALISAR A RELAÇÃO DE EFICIÊNCIA E CUSTO DO SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA EM EMBARCAÇÕES COM CASCO DE AÇO

Autor: Victor Manoel Rodrigues de Figueiredo

Data da entrega: __ de _____- de 2011

Avaliado por : **Conceito**: